

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



AREA DE INGENIERÍA QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES ZEOLÍTICOS DE PORO
Y PROPIEDADES DE ADSORCIÓN
AJUSTABLES”**

Memoria para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Zaragoza presentada por:

Dña. Nuria Navascués García

Septiembre, 2008.



D. Carlos Téllez Ariso, Profesor Titular de Universidad y D. Joaquín Coronas Ceresuela , Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Preparación y caracterización de materiales zeolíticos de poro y propiedades de adsorción ajustables”

se ha realizado bajo su dirección por **Dña. Nuria Navascués García**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 1 de Septiembre del 2008.

Fdo. Prof. Dr. Carlos Téllez

Fdo. Prof. Dr. Joaquín Coronas

RESUMEN Y OBJETIVOS.....	1
--------------------------	---

SECCIÓN 1: SÍNTESIS DE MATERIALES ISOMORFOS DE LA ESTRUCTURA TIPO UMBITA Y SU INTERCAMBIO IÓNICO (pag. 7)

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. MATERIALES CON ESTRUCTURA OPT	11
1.1.1. Titanosilicatos	11
1.1.2. Circoniosilicatos	16
1.1.3. Estañosilicatos	18
1.1.4. Vanadosilicatos	21
1.2. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA.....	21
1.3. INTERCAMBIO IÓNICO	22
1.4. APLICACIONES.....	23
2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	27
2.1- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE UMBITA.....	27
2.1.1. Preparación de las muestras isomorfas	27
2.1.1.1. Geles	27
2.1.1.1.1. Reactivos.....	27
2.1.1.1.2. Preparación de geles de síntesis	27
2.1.1.2. Síntesis hidrotermal.....	29
2.1.1.2.1. Equipos utilizados	29
2.1.1.2.2. Procedimiento de síntesis hidrotermal.....	30
2.1.2. Intercambio iónico.....	30
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	31
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	31
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	32
2.2.4. Adsorción de NH ₃	33
2.2.5. Espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo (ICP)	34
2.3. SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA.....	35
2.3.1. Herramientas necesarias.....	35
2.3.1.1. Programa informático.....	35

2.3.1.1.1. Reflex	36
2.3.1.1.2. Forcite Calculation	36
2.3.1.2. <i>Difractograma de rayos x</i>	37
2.3.1.3. <i>Estructura de la umbita</i>	37
2.3.2. Determinación de parámetros de la estructura	38
2.3.2.1. <i>Determinación de los parámetros de celda</i>	38
2.3.2.1.1. Indexación de la muestra	39
2.3.2.1.2. Construcción de la celda unidad	42
2.3.2.1.3. Refinamiento Pawley.....	43
2.3.2.1.3.1. <i>Parámetros estructurales</i>	43
2.3.2.1.3.2. <i>Parámetros instrumentales</i>	43
2.3.2.1.3.3. <i>Parámetros de la muestra</i>	46
2.3.2.1.3.4. <i>Protocolo para el refinamiento Pawley</i>	47
2.3.2.2. <i>Determinación de las posiciones de los átomos</i>	50
2.3.2.2.1. Determinación de un modelo inicial de estructura	50
2.3.2.2.1.1. <i>Superficie de la energía potencial (PES)</i>	51
2.3.2.2.1.2. <i>Minimización de la energía</i>	52
2.3.2.2.1.3. <i>Otros factores</i>	53
2.3.2.2.2. Refinamiento Rietveld.....	53
2.3.2.2.2.1. <i>Protocolo para el Refinamiento Rietveld</i>	55

3. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA 59

3.1. INTRODUCCIÓN..... 59

3.2. CARACTERIZACIÓN DE UMBITA ISOMORFAS 61

3.2.1. Difracción de rayos X..... 61

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido..... 63

3.2.3. Análisis termogravimétrico..... 65

3.2.4. Adsorción de NH₃ 69

3.3. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA..... 70

3.3.1. Determinación del volumen de celda

 3.3.1.1. *Indexado de la muestra*

 3.3.1.2. *Refinamiento Pawley*

3.3.2. Determinación de las posiciones de los átomos.....

 3.3.2.1. *Determinación de un modelo inicial de estructura*

 3.3.2.2. *Refinamiento Rietveld*

3.3.3. Simulación de adsorción

4. INTERCAMBIO IÓNICO	87
4.1. INTRODUCCIÓN	87
4.2. CARACTERIZACIÓN DE UMBITAS INTERCAMBIADAS	90
4.2.1. Difracción de rayos x	90
4.2.2. Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo...	92
4.2.3. Análisis termogravimétrico	93
4.3. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE CELDA	100
4.3.1. Indexado de la muestra	100
4.3.2. Refinamiento Pawley	101
5. CONCLUSIONES	107
6. BIBLIOGRAFÍA	111
A. ANEXO A: NOCIONES BÁSICAS PARA LA CRISTALOGRAFÍA	123
A.1. ESTRUCTURA CRISTALINA	123
A.1.1. Periodicidad	123
A.1.2. Simetría de las redes cristalinas	126
A.1.3. Índices de Miller	130
A.1.4. Ley de Bragg.....	131
A.1.5. Red recíproca.....	132
A.1.6. Indexación de la muestra.....	133
A.1.7. Estructura de la umbita.....	134
B. ANEXO B: PARÁMETROS INSTRUMENTALES, ESTRUCTURALES Y DE MUESTRA.....	139
B.1. RESULTADOS DE LA BIBLIOGRAFÍA.....	139
B.2. PARÁMETROS DE LA Zr-UMBITA	139
B.2.1. Parámetros estructurales	139
B.2.2. Parámetros instrumentales	140
B.2.3. Parámetros de la muestra.....	140
B.3. PARÁMETROS DE LA Sn-UMBITA.....	141
B.3.1. Parámetros estructurales	141
B.3.2. Parámetros instrumentales	141

B.3.3. Parámetros de la muestra	142
B.4. PARÁMETROS DE LA Ti-UMBITA	142
B.4.1. Parámetros estructurales	142
B.4.2. Parámetros instrumentales	143
B.4.3. Parámetros de la muestra	143

SECCIÓN 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE Y ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1 (pag. 145)

1. INTRODUCCIÓN.....	149
1.1. MATERIALES MESOPOROSOS.....	149
1.1.1. Familia M41S	150
1.1.2. Modificaciones en los materiales MCM-41 y MCM-48	154
1.1.3. Otros materiales mesoporosos	155
1.2. ESFERAS DE SÍLICE	157
1.2.1. Síntesis de esferas de sílice	157
1.2.2. Aplicaciones de esferas de sílice	158
1.3. ESFERAS DE SILICALITA-1	160
1.3.1. Introducción.....	160
1.3.2. Síntesis de esferas huecas de zeolita	160
1.4. ZEOLITAS.....	162
1.4.1. Síntesis de cristales zeolíticos	165
2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	171
2.1. PREPARACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1	171
2.1.1. Formación de esferas de sílice mesoporosa	171
2.1.2. Etapa de deposición de PDDA	174
2.1.3. Etapa de siembra	175
2.1.4. Síntesis para la formación de esferas huecas de silicalita-1	176
2.1.4.1. Síntesis VPT basada en el gel tipo A	177
2.1.4.2. Síntesis basada en el gel tipo B	178
2.1.4.3. Síntesis basada en el gel tipo C	179
2.1.5. Preparación de cristales de silicalita-1	180

2.2. ENLACE COVALENTE.....	181
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	183
2.3.1. Difracción de rayos x (XRD)	183
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	183
2.3.3. Espectroscopia de emisión atómica (ICP)	184
2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	184
2.3.5. Resonancia magnética nuclear (NMR)	184
2.3.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	185
2.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	186
2.3.8. Adsorción de N ₂	186
2.3.9. Microscopio óptico	187
2.4. MÉTODOS DE ADSORCIÓN.....	188
2.4.1. Método I.....	188
2.4.2. Método II.....	189
2.4.3. Método III	189
2.4.4. Método IV	190
2.4.4.1. <i>Cálculo de la capacidad de adsorción</i>	191
2.4.4.2. <i>Cálculo de las entalpías de adsorción</i>	191
3. ESFERAS DE SÍLICE Y ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1	195
3.1. INTRODUCCIÓN	195
3.2. ESFERAS DE SÍLICE	197
3.2.1. Formación de esferas de sílice	197
3.2.2. Siembra de esferas de sílice.....	199
3.2.3. Esferas de sílice sobre soportes.....	201
3.2.4. Esferas de sílice cargadas con hierro	204
3.3. ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1	206
3.3.1. Síntesis VPT	206
3.3.1.1. <i>Caracterización de la síntesis VPT</i>	207
3.3.1.1.1. Difracción de rayos X.....	207
3.3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	208
3.3.2. Síntesis basada en el gel tipo B	209
3.3.2.1. <i>Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo B</i>	210
3.3.2.1.1. Difracción de rayos X.....	210
3.3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	211
3.3.3. Síntesis basada en el gel tipo C.....	212

3.3.3.1. <i>Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo C</i>	213
3.3.3.1.1. Difracción de rayos X	213
3.3.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido	214
3.3.3.1.3. Espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo (ICP).....	221
3.3.3.1.4. Resonancia magnética nuclear (NMR).....	222
3.3.3.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	224
3.3.3.1.6. Microscopía electrónica de transmisión.....	225
3.3.3.1.7. Adsorción de N ₂	227
3.4. MEDIDAS DE ADSORCIÓN.....	230
3.4.1. Adsorción por el método I	230
3.4.2. Adsorción por el método II.....	231
3.4.3. Adsorción por el método III	233
3.4.4. Adsorción por el método IV	237
3.4.4.1. <i>Cálculo de la capacidad de adsorción.</i>	239
3.4.4.2. <i>Determinación de la entalpía de adsorción</i>	239
3.5. PROCESO DE FORMACIÓN DE LAS ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1.....	240
4. CONCLUSIONES	245
5. BIBLIOGRAFÍA.....	251

RESUMEN Y OBJETIVOS

RESUMEN Y OBJETIVOS

Este trabajo con título "Preparación y caracterización de materiales zeolíticos de poro y propiedades de adsorción ajustables" se llevó a cabo en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Actualmente el CREG estudia la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados, tales como zeolitas, titanosilicatos y materiales laminares para su posterior uso en membranas, sensores, microrreactores o dispositivos médicos; membranas híbridas para la separación de gases; materiales catalíticos basados en Co, Fe y Ni para la producción de H₂, nanotubos y nanofibras de carbono; e investiga el uso de reactores de lecho fluidizado en procesos de oxidación selectiva y deshidrogenación.

En la actualidad existe un interés creciente en la síntesis de nuevos materiales microporosos y nanoestructurados con propiedades diferenciadas en adsorción y tamaños de poro ajustable. Un grupo de materiales ampliamente estudiado para este propósito son las *zeolitas*. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cuya estructura microporosa está compuesta de unidades tetraédricas, TO₄ (T= Si, Al). La flexibilidad del ángulo T-O-T permite preparar un gran número de zeolitas caracterizadas por canales mono, bi o tri-dimensionales, en algunos casos interconectados entre sí para dar lugar poros de tamaño entre 5-12 Å. Las zeolitas son materiales con buenas propiedades de adsorción, catálisis e intercambio iónico, y se pueden sintetizar como cristales aislados o intercrecidos entre si, para formar capas o películas de zeolitas sobre diferentes sustratos. De esta manera, las posibilidades de aplicación aumentan pudiendo preparar membranas, sensores o microrreactores empleados para la separación de gases (p/o-xileno, CO₂/CH₄, H₂/N₂), separación de líquidos mediante pervaporación (deshidratación de alcoholes), reacciones catalíticas (oxidación selectiva de CO), etc. En los últimos años existe también un gran interés por desarrollar métodos para la síntesis de zeolitas con la morfología deseada en ausencia de soportes. Por ejemplo, la síntesis de esferas huecas de zeolita, de la cual se puede aprovechar su hueco interno para encapsular especies con buenas propiedades catalíticas o de adsorción, y que a su vez estarán rodeadas por el caparazón de zeolita.

En los últimos años se ha ampliado el abanico de posibilidades con la síntesis de nuevos materiales llamados *zeotipos*. Los zeotipos son materiales microporosos, en el cual el Si, el Al o ambos se reemplazan por otros átomos. Algunos de estos se obtienen en la sustitución isomórfica, por ejemplo, del Si por Ti en la estructura zeolítica tipo MFI para dar lugar a TS-1, o en la estructura MEL para dar lugar a TS-2, etc. Otras veces los nuevos cationes incorporados presentan una mayor coordinación formando unidades octaédricas TO_6 o piramidales de base cuadrada TO_5 dando lugar a un nuevo grupo de silicatos microporosos llamados *OPT* (estructura octaédrica-pentaédrica-tetraédrica). A este grupo pertenecen los ETS-10, ETS-4, AM-2 (estructura análoga al mineral denominado umbita), AM-4, JDF-L1, etc.

Todos estos materiales poseen una gran facilidad para el intercambio iónico e isomórfico pudiendo provocar deformaciones o contracciones con respecto a la estructura de partida dando lugar a precisas y pequeñas variaciones en el tamaño de los poros de las zeolitas y los titanosilicatos que permitirán el ajuste fino no sólo del tamaño de sus poros sino también de sus propiedades de adsorción.

En algunas ocasiones el tamaño de poro de estos materiales microporosos es demasiado pequeño para aplicaciones que involucran moléculas de gran tamaño, teniendo que emplear materiales mesoporosos como los MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-2, AMS-n, ampliando todavía más el campo de posibilidades. Estos materiales se pueden sintetizar en forma de tubos, esferas, discos, etc. Las esferas de sílice mesoporosa se pueden emplear en bioencapsulación, liberación de fármacos, catálisis, cromatografía, etc. Además se pueden modificar sus propiedades, incorporando otros elementos a su estructura, aumentando el campo de sus aplicaciones

El objetivo de este trabajo es establecer procedimientos para obtener materiales con diferentes propiedades de adsorción. Para ello, se sintetizaron tres materiales isomorfos de la umbita, $K_2TSi_3O_9 \cdot H_2O$ (T= Ti, Zr, Sn), y a partir ellos se realizaron intercambios del K^+ por Cu (II) o Sr (II) ($M_xK_{2-2x}TSi_3O_9 \cdot H_2O$) para modificar el tamaño de poro al incorporar cationes con distintos tamaños y grados de hidratación. Por otro lado, se sintetizaron esferas huecas de silicalita-1, las cuales poseen una macrocavidad en su interior rodeada por un caparazón de silicalita-1, ideal para la liberación controlada o almacenaje de distintos compuestos. En este trabajo, también se llevó a cabo la síntesis de esferas de sílice mesoporosa, pieza clave en la síntesis de las esferas huecas de silicalita-1.

Esta memoria se divide en dos secciones bien diferenciadas:

◆ *Síntesis de materiales isomorfos de la estructura tipo umbita y su intercambio iónico*

El objetivo principal de esta sección es la síntesis, caracterización y determinación de la estructura de los materiales isomorfos de la umbita y sus intercambios iónicos. Las distintas muestras sintetizadas se caracterizaron mediante el empleo de diversas técnicas: difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, microscopía electrónica, adsorción de NH₃, y espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo, pudiendo determinar por ejemplo la estabilidad térmica y la cantidad de agua en la estructura de las distintas muestras sintetizadas.

Para la determinación de la estructura se realizó una estancia de tres meses en el "Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes" de Patras (Grecia) con una gran experiencia en simulación con el programa Ms-Modeling. De esta manera se puede conocer las contracciones o expansiones en el volumen de celda y en el tamaño de poros, que provocan la incorporación de nuevos cationes de distinto tamaño que los originales, y relacionarlo con las medidas de adsorción que se realicen a nivel experimental.

◆ *Síntesis de esferas de sílice y esferas huecas de silicalita-1*

El objetivo de esta sección es la optimización de las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo, composición y tipo de síntesis) para la obtención de esferas huecas de silicalita-1 con bajo porcentaje de aglomeración y de esferas incompletas. Las muestras sintetizadas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de transmisión y adsorción de N₂, con el objetivo de contribuir al conocimiento del mecanismo de formación de las esferas huecas de silicalita-1, así como comparar sus propiedades de adsorción con moléculas de diferentes tamaños con respecto a otros materiales como la silicalita-1 en polvo o las esferas de sílice. Además las esferas de sílice se han depositado sobre distintas superficies como acero, vidrio, óxido de silicio y dispositivos médicos como "stents".

SECCIÓN 1:

SÍNTESIS DE MATERIALES ISOMORFOS DE LA ESTRUCTURA TIPO UMBITA Y SU INTERCAMBIO IÓNICO

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Materiales con estructura OPT.....	11
1.2. Sustitución isomórfica.....	21
1.3. Intercambio iónico	22
1.4. Aplicaciones	23
2. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Preparación de las muestras de umbita	27
2.2. Técnicas de caracterización	31
2.3. Simulación de la estructura	35
3. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA	59
3.1. Introducción.....	59
3.2. Caracterización de umbitas isomorfas.....	61
3.3. Determinación de la estructura.....	70
4. INTERCAMBIO IÓNICO	87
4.1. Introducción.....	87
4.2. Caracterización de umbitas intercambiadas	90
4.3. Determinación del volumen de celda	100
5. CONCLUSIONES	107
6. BIBLIOGRAFÍA	111
ANEXO A: NOCIONES BÁSICAS PARA LA CRISTALOGRAFÍA... 123	
A.1 Estructura cristalina	123
ANEXO B: PARÁMETROS INSTRUMENTALES, ESTRUCTURALES Y DE MUESTRA.....	131
B.1. Resultados de la bibliografía	139
B.2. Parámetros de la Zr-umbita.....	139
B.3. Parámetros de la Sn-umbita.....	141
B.4. Parámetros de la Ti-umbita.....	142

5 μm



INTRODUCCIÓN

1

1.1. MATERIALES CON ESTRUCTURA OPT

1.1.1. Titanosilicatos

1.1.2. Circoniosilicatos

1.1.3. Estañosilicatos

1.1.4. Vanadosilicatos

1.2. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA

1.3. INTERCAMBIO IÓNICO

1.4. APLICACIONES

5 μm



1 INTRODUCCIÓN

1.1 *MATERIALES CON ESTRUCTURA OPT*

A diferencia de las zeolitas construidas únicamente a partir de unidades tetraédricas ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$), las estructuras OPT (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica) están compuestas habitualmente de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y de octaedros $[\text{TO}_6]$, y en algunas ocasiones de pirámides de base cuadrada $[\text{TO}_5]$. La forma en que estas unidades se conectan y ordenan en el espacio originan las diferentes estructuras, las cuales se pueden clasificar, dependiendo del catión T, en titanosilicatos, circoniosilicatos, estañosilicatos, vanadosilicatos y niobiosilicatos, siendo T= Ti, Zr, Sn, V y Nb, respectivamente. En otros silicatos menos estudiados T puede ser In, Y, Ce... [1, 2]. A continuación se describen algunos de los materiales microporosos más importantes con estructura OPT y que han sido revisados por Rocha y Anderson, 2000 [1], y Rocha y Lin, 2005 [2].

1.1.1 TITANOSILICATOS

Dentro de los materiales OPT, los titanosilicatos son los más estudiados y entre los cuales destacan:

- ◆ *ETS-10 (Engelhard titanosilicate structure 10)*, descubierto en 1989 por Kuznicki [3, 4]. Su fórmula anhidra es $M_{2/m}^{m+} \text{TiSi}_5\text{O}_{13}$, siendo M un catión de carga m, generalmente Na^+ y K^+ . El ETS-10 es un material altamente desordenado que puede describirse a través de dos polimorfos ordenados, A y B, dispuestos en capas. Su estructura está formada por dos cadenas del tipo -O-Ti-O-Ti-O perpendiculares entre sí y contenidas en el plano a-b (Figura 1-1a-insertada). Los átomos de titanio están conectados octaédricamente mediante enlaces de oxígeno a dos átomos de Ti y a cuatro de Si con los que forma dos anillos de tres miembros. Estos silicios también se encuentran formando un anillo de 5 silicios de los cuales solo uno está unido a otros tres silicios, mientras que el resto están unidos a un Ti y a dos Si mediante enlaces de oxígeno. También posee un anillo de 7 miembros (1Ti, 6Si) y otro de 12 miembros (12 Si) con un tamaño de 0,49 x 0,76 nm [5] (Figura 1-1a).

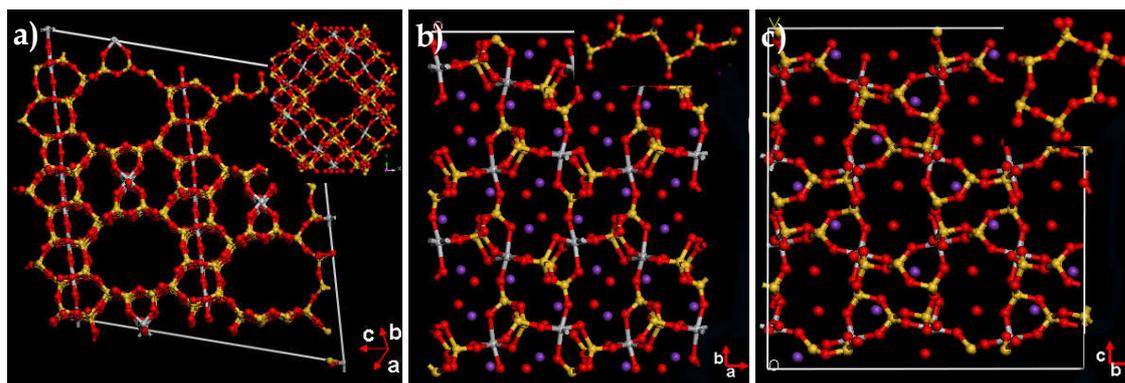


Figura 1-1. Estructura OPT de los titanosilicatos: a) ETS-10; b) AM-2; y c) UND-1.

Dentro de la familia de los titanosilicatos, el ETS-10 es uno de los materiales más importantes. Sobre este material se han publicado numerosos trabajos estudiando: el efecto de la relación $(\text{Na}+\text{K})/\text{Na}$ en la cristalinidad y la pureza del material sintetizado [6], la incorporación de compuestos orgánicos como agentes estructurantes [7-10], la influencia de algunos parámetros en la síntesis como la temperatura, la concentración del gel, la cantidad de semillas utilizadas, el pH del gel, la presencia de los iones F^- [11-13] y la utilización de diferentes fuentes de Ti en el gel precursor: TiCl_3 [3, 5], TiF_4 y TiO_2 [14], TiCl_4 [15] y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ [10, 16, 17].

- ◆ *ETS-4 (Engelhard titanosilicate structure 4)* [18], su composición química es $\text{M}_9\text{Si}_{12}\text{Ti}_5\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (siendo $\text{M} = \text{Na}^+$ o K^+) y posee una estructura análoga al mineral zorita. Al igual que el ETS-10, el ETS-4 posee un alto grado de desorden y su estructura se puede considerar como el intercrecimiento de cuatro polimorfos. Está formada por la unión de unidades tetragonales, SiO_4 , octaédricas, TiO_6 , y pirámides de base cuadrada, TiO_5 . Existen dos tipos de Si: uno enlazado mediante oxígenos a 2 Si y 2 Ti, y otro Si unido a 3 Si y a 1 Ti. También posee una cadena lineal $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ que corre a lo largo de la dirección [010] donde cada Ti está unido además a 4 átomos de Si en el plano perpendicular a través de enlaces de oxígeno. En el caso ideal de no existir defectos en el cristal, la longitud de esta cadena de Ti debería tener la misma longitud que el cristal; sin embargo, suele haber deficiencias de Ti que conllevan a la rotura al azar de estas cadenas [19]. El ETS-4 se caracteriza por presentar dos canales: uno de 8 miembros (8 Si), paralelo a la dirección “b”, a través del cual se produce el transporte (0,3-0,4 nm), y otro canal de 12

miembros (4Ti, 8 Si) [20-22]. Como ya indicaron Kuznicki y cols. [23], este material posee una gran flexibilidad, puesto que al aumentar la temperatura se produce una disminución del volumen de celda en los tres ejes cristalográficos. Esto modifica el tamaño efectivo del poro que da acceso al interior del cristal, y permite ajustar su tamaño de poro para ser selectivo o más selectivo en una determinada separación, como, por ejemplo, en las mezclas N_2/CH_4 , Ar/O_2 y N_2/O_2 .

Al igual que ocurre con el ETS-10, la síntesis de el ETS-4 se ha estudiado ampliamente. Entre otros aspectos, la influencia de la alcalinidad del gel [19, 24]; las relaciones Na/Ti [24], Na/K [25], Si/Ti [25, 26]; la incorporación de nuevos cationes en el gel de síntesis [27]; y la utilización de diferentes fuentes de Ti para la síntesis de ETS-4, como $TiCl_3$ [28], $TiCl_4$ [24, 27, 29], butóxido de titanio [20, 30], sulfato de titanio [19, 28, 31] e isopropóxido de Ti [32].

- ◆ *AM-2 (Aveiro-Manchester-2) o STS (sodium titanium silicate)*, ambos materiales poseen una composición química igual a $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ y una estructura tipo umbita. El AM-2 fue sintetizado por Lin y cols. [33] y el STS por Mihailova y cols. [34]. La umbita es un circoniosilicato potásico que se encuentra en el macizo alcalino de Khibiny (Rusia), cuya fórmula ideal es $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$. Sin embargo, este mineral se presenta en la naturaleza con una elevada sustitución del Zr por Ti, aunque no se ha encontrado su análogo formado únicamente de Ti. Su estructura pertenece al sistema ortorrómbico con un grupo espacial $P2_12_12_1$ y unos parámetros de celda de $a = 9,94 \text{ \AA}$, $b = 12,97 \text{ \AA}$ y $c = 7,15 \text{ \AA}$. Presenta dos tipos de canales: uno formado por anillos de 6 miembros, y otro más grande formado por anillos de 8 miembros (Figura 1-1b). Ambos canales corren paralelos a la dirección "c", y se conectan entre sí a través de un anillo de 7 miembros dando lugar a un sistema de poros tridimensional. La umbita consta de: dos posiciones independientes para el K (M1 y M2), localizadas en los canales de 8 y 6 miembros, respectivamente; una posición para el Ti, el cual posee una coordinación octaédrica y está unido a seis tetraedros SiO_4 mediante enlaces de oxígeno; una posición para la molécula de agua (M3); y tres posiciones independientes para el Si, que se unen formando un grupo trisilicato ($[Si_3O_9]^{6-}$) y que a su vez se

enlazan entre sí para formar una cadena lineal O-Si-O-Si-O (Figura 1-1b-insertada). En esta estructura existen enlaces Si-O-Si y Si-O-Ti pero no enlaces Ti-O-Ti. La umbita de Ti es un material estable en medio básico, donde existe únicamente la disolución de unas trazas de Si y nada de Ti. Sin embargo, cuando este material se pone en contacto con HNO₃ hay una importante descomposición química, debida a la disolución de Ti, y una conversión gradual a un producto amorfo [35].

Existen otros materiales con estructura OPT, que han sido menos estudiados y que se describen brevemente a continuación:

- ♦ **UND-1 (University of Notre Dame-1) [36]**, su composición química es similar a la del mineral umbita ($\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Su estructura es análoga a la del mineral kostylevita, formada por octaedros, TiO_6 , unidos a 6 tetraedros, SiO_4 , presentes en tres anillos de 6 miembros. Estos anillos están formados por tres pares de silicios y cada par está unido a un mismo Ti (Figura 1-1c). A su vez cada unidad tetraédrica está unida a dos octaedros y a otros dos tetraedros. Esta estructura pertenece a un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ y unas dimensiones de celda $a = 6,392 \text{ \AA}$, $b = 11,439 \text{ \AA}$, $c = 12,795 \text{ \AA}$ y $\beta = 104,366^\circ$. La kostylevita y la umbita son polimorfos de la forma $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ambos minerales presentan el mismo tipo de canales de 8, 7, 6 miembros; sin embargo, mientras que la umbita está formada por cadenas largas de polisilicatos (Figura 1-1b-insertada), la kostylevita está por ciclohexasilicatos (Figura 1-1c-insertada).
- ♦ **AM-3 (Aveiro-Manchester-3)**, es análoga al mineral penkviksita-2O cuya formula ideal es $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El mineral penkviksita posee dos politipos uno ortorrómbico (penkviksita-2O) y otro monoclinico (penkviksita-1M), ambos tienen la misma unidad asimétrica y solo difieren en la forma de apilarse. El AM-3 fue sintetizada por Lin y cols. [33] y es análogo a la variedad ortorrómbica, mientras que la penkviksita-1M fue publicada por Liu y cols. [37], quienes también estudiaron el efecto de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y OH/SiO_2 en el gel de síntesis. El AM-3 posee un grupo espacial Pnca cuyos parámetros de celda son $a = 16,73 \text{ \AA}$, $b = 8,75 \text{ \AA}$ y $c = 7,40 \text{ \AA}$. Contiene dos tetraedros independientes: uno de ellos está unido a otros dos tetraedros y a dos

octaedros, mientras que el segundo tetraedro está enlazado a otros tres tetraedros y a un octaedro. No posee anillos cerrados sino que su estructura se desarrolla en espiral (Figura 1-2a).

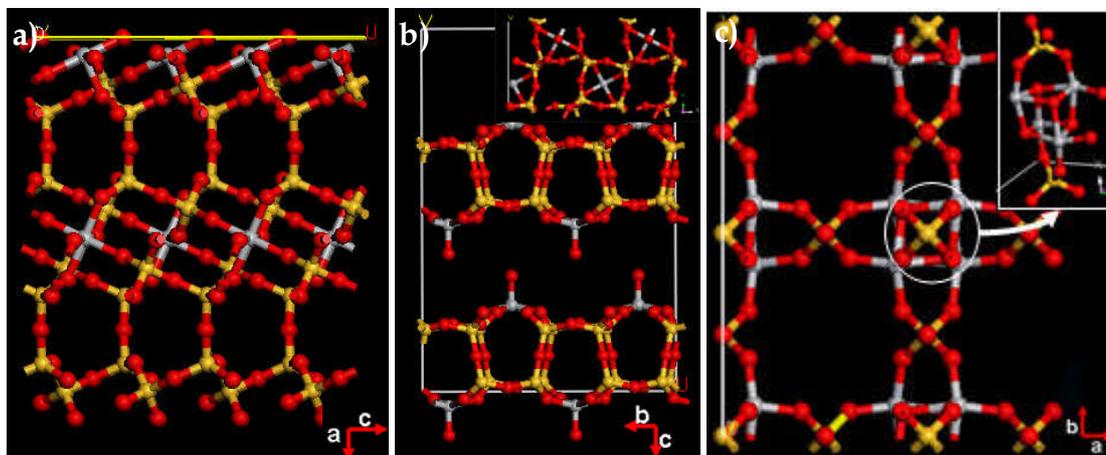


Figura 1-2. Estructura OPT de los titanosilicatos: a) AM-3; b) JDF-L1; y c) GTS-1.

- ◆ *AM-1* o *JDF-L1* (*Jilin-Davy-Faraday, Layered solid n° 1*), ambas siglas representan a un material con la misma composición química $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y la misma estructura. Pertenecen al grupo espacial $P4_21_2$ y sus parámetros de celda son $a=b= 7,36 \text{ \AA}$ y $c= 10,7 \text{ \AA}$. Se trata de materiales laminares en los que en cada lamina se repite una unidad estructural formada por 8 SiO_4 y un TiO_5 en el cual cada vértice de la base comparte un tetraedro. Posee tres tipos de anillos: uno de cinco miembros formado por cuatro átomos de Si y uno de Ti (Figura 1-2b); un anillo de cuatro miembros de Si (Figura 1-2b-insertada); y otro anillo de 6 miembros formado por dos disilicatos unidos entre sí por dos átomos de Ti. El AM-1 fue sintetizado por primera vez por Anderson y cols. [38], mientras que el material JDL-1 por Roberts y cols. [39, 40].
- ◆ *AM-4*, su composición química es $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y su estructura no coincide con ningún mineral natural. Al igual que la AM-1 posee una estructura laminar en la que cada lámina consiste en cinco hileras intercaladas de Si-Ti-Si-Ti-Si [1, 41].
- ◆ *GTS-1* (*Grace titanium silicate-1*) [42], su composición general es $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M= \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{H}^+$), y su estructura es análoga al mineral farmacosiderita que se encuentra en la naturaleza con la composición $\text{KFe}_4(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)_3$. Su estructura pertenece al grupo espacial

$P\bar{4}3m$ con $a = 7,82 \text{ \AA}$. En esta estructura cuatro Ti se unen para formar una especie de cubos (Ti_4O_4) (Figura 1-2c-insertada) alrededor de los vértices de la celda unidad; estos cubos se unen entre sí para dar lugar una estructura tridimensional con anillos de 8 miembros formando cadenas Si-Ti-Si-Ti... y con aperturas de $3,5 \text{ \AA}$ (Figura 1-2c) [43, 44].

Todos los titanosilicatos poseen enlaces del tipo Si-O-Si y Si-O-Ti; sin embargo, los enlaces O-Ti-O-Ti-O no se presentan en todas las estructuras, como es el caso de UND-1, AM-1, AM-2, AM-3 o AM-4. En la tabla 1.1. se resumen las características principales de todos estos materiales. Por último, y menos estudiados, se han sintetizados otros titanosilicatos análogos al mineral sitinakita, $Na_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot H_2O$ [45-47], al mineral nenadkevichita, $(Na, Ca)(Nb, Ti) Si_2O_7 \cdot H_2O$ [48] y al mineral vinogradovita, $Na_8Ti_8Si_{16}O_{52}$ [42].

1.1.2 CIRCONIOSILICATOS

Dentro de este grupo se encuentran:

- ◆ *AV-3 (Aveiro-3)* [49, 50], posee una composición química igual a $Na_5Zr_2Si_6O_{18}(Cl,OH) \cdot 2H_2O$, y su estructura es análoga a la del mineral petarasita. Pertenece al grupo espacial $P2_1/m$, y sus parámetros de celda son $a = 10,77 \text{ \AA}$, $b = 14,50 \text{ \AA}$, $c = 11,73 \text{ \AA}$ y $\beta = 112,66^\circ$. Su estructura está constituida por canales elípticos de 6 miembros formados por parejas de $[SiO_4]$ unidos por octaedros $[ZrO_6]$ ($3,5 \times 5,5 \text{ \AA}$), y que corren paralelos a los ejes "a" y "b". Además hay otro anillo de 6 miembros que corre a lo largo del eje "c".
- ◆ *AV-4 (Aveiro-4)*, este material fue sintetizado por Lin y cols. [50] aunque previamente Jale y cols. [51] habían determinado un circoniosilicato con la misma estructura. Su estructura es análoga a la del mineral gaidonnayita cuya formula ideal es $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$. Posee un grupo espacial $Pna2_1$ y su estructura está compuesta de cadenas sinusoidales de $[SiO_4]$ que se extienden a lo largo de la dirección [011] unidas a través de $[ZrO_6]$. Los canales principales están formados por 7 miembros (2Ti y 5Si) (Figura 1-3a).

Tabla 1-1. Características de algunos titanosilicatos

Nombre	Composición	Mineral	Autor	Grupo espacial ^(a)	Unidad/ -Ti-O-Ti	Canales (miembros)	Tamaño canales (nm)
ETS-10	$M_{2/m}^{m+}TiSi_5O_{13}$	---	Kuznicki y cols. (1989) [3, 4]	Polimorfo A: $P4_1$ Polimorfo B: $C2/c$	$[TiO_6], [SiO_4]$ Si	3,5,7,12	0,49x0,76 (12 miembros)
ETS-4	$Na_9Si_{12}Ti_5O_{38}(OH).12H_2O$	Zorita	Kuznicki y cols. (1989) [3, 4]	Cmmm	$[TiO_6], [SiO_4],$ $[TiO_5]-Si$	8,12	0,30-0,4 (8 miembros)
AM-2	$K_2TiSi_3O_9.H_2O$	Umbita	Lin y cols. (1997) [33], Mihailova y cols. (1997) [34]	$P2_12_12_1$	$[TiO_6], [SiO_4]$ No	6,7,8	0,3
UND-1	$Na_xK_{2-x}TiSi_3O_9.H_2O$	Kostylevita	Liu y cols. (1997) [36]	$P2_1/c$	$[TiO_6], [SiO_4]$ No	6,7,8	0,4 (8 miembros)
AM-3	$Na_4Ti_2Si_8O_{22}.5H_2O$	Penkviksita-2O	Lin y cols. (1997) [33]	Pnca	$[TiO_6], [SiO_4]$ No	----	Espirales
AM-1 o JDF-L1	$Na_4Ti_2Si_8O_{22}.4H_2O$	----	Anderson y cols. (1995) [38]; Du y cols. (1996) [39, 40]	$P4_212$	$[TiO_5], [SiO_4]$ No	4, 5	laminar
AM-4	$Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_2.2H_2O$	----	Lin y cols. (1997) [33]	A2/a	$[TiO_6], [SiO_4]$ No	4, 6	laminar
GTS-1	$HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3.4H_2O$	Farmacosiderita	Chapman y cols. (1990) [42]	$\bar{P}4_3m$	$[TiO_6], [SiO_4]$ Si	8	0,35

^(a) Ver apdo. A.1.2 (pag 126) del anexo A para el grupo espacial

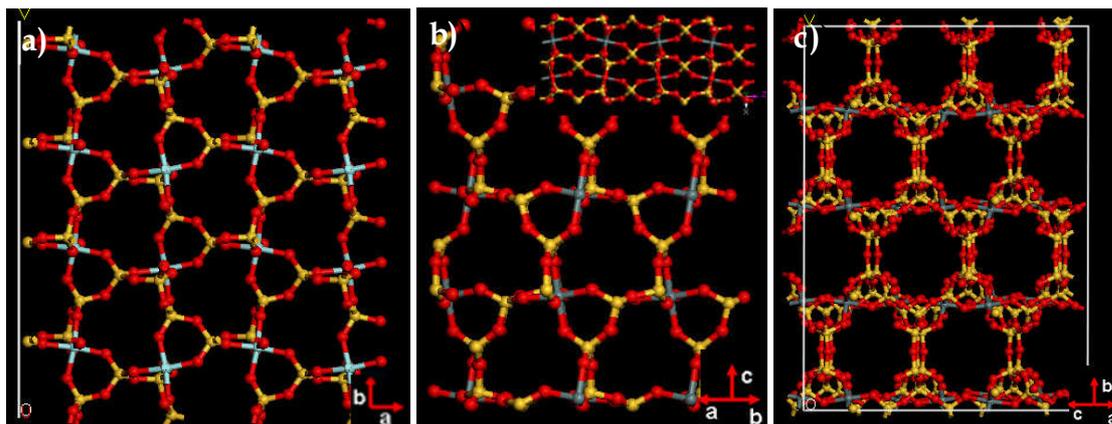


Figura 1-3. Estructura OPT del circoniosilicato: a) AV-4; y de los estañosilicatos: b) AV-10 y c) EMS-2.

- ◆ *AV-8 (Aveiro-8)*, su estructura es análoga a la de la kostylevita, ya explicada para el material UND-1, y su composición química es $\text{Na}_{0,2}\text{K}_{1,8}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [52].
- ◆ *MCV-2 (Instituto de mineralogía y cristalografía de Viena)* [53], su estructura no es análoga a la de ningún mineral, y su composición química es $[\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{H}_2\text{O})_3\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{19} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Posee un grupo espacial Cmca con unos parámetros de celda de $a = 16,26 \text{ \AA}$, $b = 20,80 \text{ \AA}$ y $c = 12,34 \text{ \AA}$. Es una estructura compleja que consiste en unidades octaédricas ZrO_6 , cuyos vértices están unidos a cadenas no lineales de Si_3O_{10} y a anillos Si_6O_{18} . Posee canales a lo largo de la dirección [110] formados por dos trisilicatos unidos entre sí por 4 octaedros solapados, siendo el número de miembros efectivos del poro de 6.

En la tabla 1.2. se resumen estos materiales, aunque existen otros circoniosilicatos. Por ejemplo, Bortun y cols. [54] han publicado la formación de diferentes circoniosilicatos variando la relación Si/Zr dando lugar a tres nuevos materiales: $\text{Na}_2\text{Zr}_5\text{Si}_2\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Zr}_5\text{Si}_2\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y un silicato laminar como $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.1.3 ESTAÑOSILICATOS

Los estañosilicatos más importantes son:

- ◆ *AV-10 (Aveiro-10)*, su composición química es $\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y su estructura pertenece al grupo espacial C222_1 con unos parámetros de

celda de $a = 7,94 \text{ \AA}$, $b = 10,34 \text{ \AA}$ y $c = 11,62 \text{ \AA}$. Consta de octaedros TiO_6 unidos a 6 tetraedros SiO_4 , los cuales a su vez están unidos a dos octaedros y a otros dos tetraedros. También existen cadenas $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ a lo largo de la dirección $[001]$ interconectadas mediante octaedros SnO_6 (Figura 1-3b-insertada), pero no existen enlaces $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-$. El AV-10 está formado por canales de 7 miembros ($2 \times 4,1 \text{ \AA}$) a lo largo de la dirección $[110]$ (Figura 1-3b) y canales de 6 miembros a lo largo de la $[100]$ ($1,6 \times 3,6 \text{ \AA}$) [55].

- ◆ **AV-6 (Aveiro-6)**, su composición química es $\text{K}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y posee una estructura tipo umbita, ya explicada para el material AM-2, con unos parámetros de celda $a = 10,103 \text{ \AA}$, $b = 13,13 \text{ \AA}$ y $c = 7,15 \text{ \AA}$ [56].
- ◆ **AV-13 (Aveiro-13)**, su composición química es $\text{Na}_{2,26}\text{SnSi}_3\text{O}_9\text{Cl}_{0,26} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [57]. Su estructura pertenece al grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$ y está formado por anillos de 6 ($[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$) y de 7 miembros ($2,3 \times 3,3 \text{ \AA}$).
- ◆ **AV-7 (Aveiro-7) [58]**, su composición química es $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{1,5}\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y tiene una estructura similar a la del material UND-1 aunque con valores de parámetros de celda algo superiores ($a = 6,46 \text{ \AA}$, $b = 11,55 \text{ \AA}$, $c = 12,93 \text{ \AA}$ y $\beta = 104,99^\circ$). También está formado por un canal de 8 miembros de $4 \times 4 \text{ \AA}$ a lo largo de la dirección $[100]$ cuya pared está formada por canales de 7 miembros compuestos de 3 $[\text{SnO}_6]$ y 4 $[\text{SiO}_4]$, y por cadenas $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}-$.
- ◆ **EMS-2 [59]**, su composición química es $\text{Na}_{3,8}\text{K}_4\text{Sn}_{4,2}\text{Si}_{19,8}\text{O}_{52} \cdot 12,4\text{H}_2\text{O}$. Su estructura pertenece al sistema monoclinico y al grupo espacial $\text{C}2/m$, siendo los parámetros de celda de $a = 10,289 \text{ \AA}$, $b = 15,938 \text{ \AA}$, $c = 9,182 \text{ \AA}$ y $\beta = 104,6^\circ$. Posee una estructura muy parecida a la del mineral lemoynita que puede ser descrita como fragmentos de cadenas de tetraedros, $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, paralelos a $[010]$, unidos entre sí mediante $[\text{SnO}_6]$. Posee un canal de 10 miembros que corre a lo largo de la dirección $[101]$ con un tamaño de poro de $6,47 \times 4,61 \text{ \AA}$ (Figura 1-3c).

Tabla 1-2. Características de algunos circoniosilicatos

Nombre	Composición	Mineral	Autor	Grupo espacial	Unidad/ -Zr-O-Zr	Canales (miembros)	Tamaño canales(nm)
AV-3	Na ₅ Zr ₂ Si ₆ O ₁₈ (Cl,OH).2H ₂ O	Petarasita	Rocha y cols. (1998) [49]	P2 ₁ /m	[ZrO ₆],[SiO ₄] No	6	0,35x0,55
AV-4	Na ₂ ZrSi ₃ O ₉ .2H ₂ O	Gaidonnayita	Lin y cols.(1999) [50]; Jale y cols. (1999) [51]	Pna2 ₁	[ZrO ₆],[SiO ₄] No	7	----
AV-8	Na _{0,2} K _{1,8} ZrSi ₃ O ₉ .H ₂ O	Kostylevita	Ferreira y cols. (2001) [52]	P2 ₁ /c	[ZrO ₆], [SiO ₄] No	3, 6,8	0,4 (8 miembros)
MCV-2	Ba ₂ [(Na,H ₂ O) ₃ Zr ₂ Si ₆ O ₁₉ .3H ₂ O]	-----	Ferdov y cols. (2005) [53]	Cmca	[ZrO ₆], [SiO ₄] No	6	0,44x0,54

Tabla 1-3 Características de algunos estañosilicatos

Nombre	Composición	Mineral	Autor	Grupo espacial	Unidad/ -Sn-O-Sn	Canales (miembros)	Tamaño canales (nm)
AV-10	Na ₂ SnSi ₃ O ₉ .2H ₂ O	-----	Ferreira y cols (2001) [55]	C222 ₁	[SnO ₆], [SiO ₄] No	7,6	0,2x0,41 (7mi) 0,16x0,36 (6 mi)
AV-6	K ₂ SnSi ₃ O ₉ .H ₂ O	Umbita	Lin y cols. (1999) [56]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[SnO ₆], [SiO ₄] No	6,7,8	----
AV-13	Na _{2,26} SnSi ₃ O ₉ Cl _{0,26} .2,5H ₂ O	-----	Ferreira y cols. (2003) [57]	Pa $\bar{3}$	[SnO ₆], [SiO ₄] No	6,7	0,23x0,33 (7 miembros)
AV-7	Na _{0,5} K _{1,5} SnSi ₃ O ₉ .H ₂ O	Kostylevita	Lin y cols. (2000) [58]	P2 ₁ /C	[SnO ₆], [SiO ₄] No	3, 6,8	0,4 (8 miembros)
EMS-2	Na _{3,8} K ₄ Sn _{4,2} Si _{19,8} O ₅₂ . 12,4H ₂ O	Lemoynita	Millini y cols. (2007) [59]	C2/m	[SnO ₆][SiO ₄] No	10	0,64x0,46

En la tabla 1.3 se resumen los estañosilicatos hasta aquí comentados. Otros estañosilicatos son: el AV-14 ($\text{Na}_2\text{SnSi}_4\text{O}_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) publicado por Lin y cols. [60], y que posee una estructura análoga a la del mineral penkvilksita-1M, la cual consiste en láminas de $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ interconectadas por $[\text{SnO}_6]$ para dar lugar a estrechos canales; y el AV-11 publicado por Rey Lo y cols. [61], este material es una fase intermedia que se presenta al calentar la umbita antes de obtener la wadeita.

1.1.4 VANADOSILICATOS

Otros compuestos con estructura OPT son los vanadosilicatos, entre los que se encuentra el AM-6 (Aveiro-Manchester-6), material que posee la misma estructura que el ETS-10, pero donde el Ti se reemplaza por el V [62]; los AM-13 ($\text{HNaCa}_2\text{Si}_{10}\text{VO}_{47}$) y AM-14 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{VO}_{11}$) [63], ambos con un sistema triclínico, pero en el primero el V se encuentra formando una pirámide tetragonal, mientras que en el AM-14 el V se encuentra en coordinación octaédrica. Por último, la serie de VSH-n (vanadium silicate Houston) (n=1 y 2) [64], VSH-n (n=3-14) [65] y VSH-16 [66], donde el V se puede encontrar en forma de pirámide tetragonal o de octaedro distorsionado.

1.2 *SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA*

La sustitución isomórfica en materiales de estructura OPT, formados habitualmente por tetraedros, SiO_4 , y octaedros, TO_6 , consiste en remplazar el Si o el átomo T por otros átomos quedando el átomo sustituyente en el mismo grado y estado de coordinación que el sustituido sin que además la estructura cristalina quede alterada, de ahí que en ocasiones se les denomine también como sustituciones isoestructurales. Este proceso permite la síntesis de nuevos materiales sintéticos con pequeñas diferencias en el tamaño de los canales con respecto a los materiales de partida, además de distinta capacidad de intercambio iónico y distintas propiedades de adsorción y de catálisis. Por ejemplo, AV-6 es un material isomorfo del AM-2, formado al sustituir el Ti de la estructura por Sn, y los AV-8 y AV-7 son isomorfos del UND-1, formados al sustituir el Ti por Zr y Sn, respectivamente. A continuación se nombran otros compuestos pertenecientes al grupo OPT que se han formado por sustitución del catión situado en el interior del octaedro o en el interior del tetraedro.

Se han sintetizado ETAS-10 y ETGA-10, materiales isomorfos del ETS-10, donde los átomos de Si se han remplazado por cationes de Al y Ga, respectivamente.

Preferencialmente se sustituyen los Si que no están próximos a las posiciones octaédricas evitando los enlaces Ti-O-Al y Ti-O-Ga [67, 68]. Eldewik y cols. también llevaron a cabo la sustitución del Si por Co viéndose un aumento del volumen de celda [69]. En otras ocasiones los materiales isomorfos del ETS-10 se consiguen al sustituir el Ti por otros metales, como P para dar lugar a los ETPS-4 y ETPS-10 [70], Cr [71] para dar Cr-ETS-10 o V para producir el AM-6 [62].

Otros materiales isomorfos se han obtenido al sustituir el Ti por V en el ETS-4 [29], al sustituir el Sn por Hf y Zr en el AV-13 [57], o al realizar sustituciones parciales del los Ti y Si por Ge o Nb en la GTS-1 para modificar las propiedades de intercambio de Cs^+ y Sr^{2+} [72].

También se han realizado sustituciones isomórficas en el AM-2 dando lugar a V-AM-2 [73], donde el V se incorpora tanto en posiciones tetraédricas (sustituyendo al Si) como en octaédricas (sustituyendo a Ti); en el Zr-AM-2, sintetizado por Lin y cols. donde el Zr sustituye únicamente al Ti [50]; o en el AV-6 donde el Sn sustituye al Ti [52]. En este trabajo se han sintetizado tres materiales isomorfos de la umbita: Zr-umbita ($\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Sn-umbita ($\text{K}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o AV-6) y Ti-umbita ($\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o AM-2).

1.3 INTERCAMBIO IÓNICO

En el intercambio iónico el catión incorporado sustituye al catión de compensación de carga, a diferencia de lo que ocurría en las sustituciones isomorfas donde el catión sustituido constituía parte del esqueleto de la estructura. En el caso de los materiales OPT, los cationes (Ti, Zr, Sn, V) que se encuentran situados en el centro del octaedro están coordinados octaedricamente creando la presencia de dos cargas negativas, las cuales deben ser neutralizadas por los cationes de compensación. Esto les confiere una gran capacidad de intercambio iónico.

El ETS-10 es un material con una alta capacidad de intercambio, y sobre él se ha realizado un gran número de intercambios. Lv y cols. [74, 75] mostraron la capacidad de adsorción de este material para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} , aumentando su capacidad en este orden. Lin y cols. [76] incorporaron Eu^{3+} en películas de ETS-10 autosoportadas en láminas de α -alúmina y de acero para mejorar las propiedades de fotoluminiscencia. Goa y cols. [77] llevaron a cabo el intercambio con cationes monovalentes como Cs^+ y Rb^+ . Uma y cols. [78] realizaron intercambios con los

metales de transición Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} para mejorar la descomposición fotocatalítica del acetaldehído.

Sobre el ETS-4 se ha publicado el intercambio del Na^+ por Sr^{2+} , que conlleva una disminución en el volumen de celda y un aumento en la estabilidad térmica, aumentando la temperatura de colapso de 200 hasta 350 °C [23]. También se ha realizado el estudio sobre la estabilidad térmica y la capacidad en el intercambio para las formas intercambiadas con Li^+ , Na^+ , K^+ y NH_4^+ [79].

De igual modo, se han publicado numerosos intercambios iónicos en materiales con estructura tipo umbita. Por ejemplo, Valtchev y cols. [80] llevaron a cabo intercambios del K^+ por Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , Rb^+ y Cs^+ y Döbelin y Ambruster [81] llevaron a cabo los intercambios de Cs^+ , Sr^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} y Rb^+ . Análogamente, se han estudiado las temperaturas de colapso y cambios de fase al aumentar la temperatura de estos materiales. Otros intercambios menos estudiados se corresponden con el intercambio iónico parcial del Na^+ y K^+ por Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} en el EMS-2 [59].

1.4 APLICACIONES

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la variedad de estructuras y sistemas de canales que tienen los materiales OPT, además de las posibilidades de intercambio iónico y de sustitución isomórfica. Todo esto les confiere distintas propiedades que pueden ser aprovechadas en aplicaciones variadas, ya sea como polvo cristalino, membranas o capas en: separaciones moleculares, intercambio iónico, catálisis, sensores, electrónica e instrumentos ópticos o magnéticos [1].

Debido a su capacidad de intercambio iónico, estos sólidos son útiles para la eliminación de metales pesados presentes en medios acuosos: como Hg^{+2} , donde la capacidad de captación disminuye según $\text{ETS-4} > \text{ETS-10} > \text{AM-2} > \text{AM-4}$, pero no se ve influenciada por la presencia de otros cationes competidores como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} [82]; Pb^{2+} , mediante ETS-10, ETBS-10, ETAS-10 y ETGS-10, con velocidades de adsorción similares pero capacidades de adsorción variables dependiendo de la sustitución isomórfica realizada, siendo mayor para la ETAS-10 [83]; Cd^{+2} y Pb^{+2} con ETS-10 y ETAS-10 [84]; y Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} con ETS-10 y ETAS-10 [85]. Otros titanosilicatos utilizados para este fin son el AM-3 empleado para separar iones

radiactivos como el $^{60}\text{Co}^{2+}$ [86]; el ETS-4 para $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{115\text{m}}\text{Cd}^{2+}$ y $^{203}\text{Hg}^{2+}$ [87]; o GTS-1 para Cs^+ y Sr^{2+} [88, 89].

El ETS-10 se emplea en catálisis debido a su facilidad de intercambio iónico, su baja acidez y sus propiedades fotocatalíticas. Ejemplos de aplicación catalítica son: el reformado de hexano para dar benceno, la deshidratación de tert-butilalcohol [90] y la epoxidación de alquenos, previo postratamiento con HCl, NH_4Cl o ácido cítrico para extraer parte del Ti y producir variaciones en la coordinación de los Ti restantes [91].

Se han preparado membranas de EST-10 y ETS-4 para separar mezclas de agua/etanol [92, 93] y de agua/ácido acético [94] mediante pervaporación. También se han utilizado membranas de ETS-4 intercambiadas con Li^+ y Sr^{2+} para separar mezclas N_2/CO_2 , N_2/O_2 , N_2/Ar y N_2/CH_4 [95]. Además se han empleado otros materiales para la separación de mezclas de gases como V-AM-6 (estructura isomorfa del ETS-10) para la separación de propileno/propano [96], o membranas de umbita de Ti y Sn para la separación H_2/N_2 con selectividades mayores de 40 preparadas por Sebastián y cols. [97]. Además se han depositado películas de ETS-10 sobre fibras ópticas [98].

Otros materiales como el GTS-1 [99], la AV-3 [100] y la umbita de Zr [101] se han dopado con Eu^{3+} e Y^{3+} para mejorar sus propiedades de fotoluminiscencia. También los AM-13 y AM-14 presentan propiedades redox cuando se dopan con V.

En conclusión, debido a su versatilidad en términos de composición química, estructura y propiedades de intercambio iónico, los materiales OPT abren un amplio campo de aplicaciones en la eliminación de contaminantes de agua, en la catálisis y en la separación de gases.

SISTEMA EXPERIMENTAL

2

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE UMBITA

2.1.1. Preparación de las muestras isomorfas

2.1.1.1. Geles

2.1.1.1.1. Reactivos

2.1.1.1.2. Preparación de geles de síntesis

2.1.1.2. Síntesis hidrotermal

2.1.1.2.1. Equipos utilizados

2.1.1.2.2. Procedimiento de síntesis hidrotermal

2.1.2. Intercambio iónico

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

2.2.4. Adsorción de NH₃

2.2.5. Espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo (ICP)

2.3. SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA

2.3.1. Herramientas necesarias

2.3.1.1. Programa informático

2.3.1.1.1. Reflex

2.3.1.1.2. Forcite calculation

2.3.1.2. Difractograma de rayos X

2.3.1.3. Estructura de la umbita

2.3.2. Determinación de parámetros de la estructura

2.3.2.1. Determinación de los parámetros de celda

2.3.2.1.1. Indexación de la muestra

2.3.2.1.2. Construcción de la celda unidad

2.3.2.1.3. Refinamiento Pawley

2.3.2.1.3.1. Parámetros estructurales

2.3.2.1.3.2. Parámetros instrumentales

2.3.2.1.3.3. Parámetros de la muestra

2.3.2.1.3.4. Protocolo para el refinamiento Pawley

2.3.2.2. Determinación de las posiciones de los átomos

2.3.2.2.1. Determinación de un modelo inicial de estructura

2.3.2.2.1.1. Superficie de la energía potencial

2.3.2.2.1.2. Minimización de la energía

2.3.2.2.1.3. Otros factores

2.3.2.2.2. Refinamiento Rietveld

2.3.2.2.2.1. Protocolo para el refinamiento Rietveld

2 SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE UMBITA

En este trabajo se han sintetizado tres materiales isomorfos del mineral umbita: umbita de circonio (Zr-umb, $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$), umbita de estaño (Sn-umb, $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$) y umbita de titanio (Ti-umb, $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$). Sobre estas tres muestras se han realizado intercambios iónicos del K^+ por Cu^{2+} o Sr^{2+} para dar lugar a: $K_xCu_yZrSi_3O_9 \cdot zH_2O$, $K_xSr_yZrSi_3O_9 \cdot zH_2O$, $K_xCu_ySnSi_3O_9 \cdot zH_2O$, $K_xSr_ySnSi_3O_9 \cdot zH_2O$, $K_xCu_yTiSi_3O_9 \cdot zH_2O$ y $K_xSr_yTiSi_3O_9 \cdot zH_2O$.

2.1.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS ISOMORFAS

2.1.1.1 Geles

2.1.1.1.1 Reactivos

Los tres geles utilizados para sintetizar las umbitas isomorfas tienen en común una fuente de silicio (Aerosil 300) y dos de potasio, KCl (99% en peso, Merck) y KOH (85% en peso, Merck). Además de estos productos es necesario añadir el reactivo que va a determinar el catión metálico que se encuentra en el interior del octaedro de la estructura final, siendo $ZrOCl_2$ (30% en peso en una disolución de HCl, Sigma-Aldrich) para la síntesis de Zr-umb, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98% en peso, Riedel-de Häen) para la Sn-umb y $TiCl_3$ en disolución acuosa (15% en peso de $TiCl_3$, 10% en peso de HCl) para la Ti-umb. Variando la relación de KCl y KOH se puede variar el pH del gel, importante para optimar la cristalinidad del producto.

2.1.1.1.2 Preparación de geles de síntesis

El gel utilizado en la síntesis de Zr-umb posee una composición molar de $10K_2O:3,5SiO_2:1ZrO_2:311H_2O$ diferente a la empleada para preparar el gel de Sn-umb y Ti-umb los cuales poseen una composición de $5,4K_2O:3SiO_2:1MO_2:560H_2O$ ($M=Sn,Ti$). Los geles se han preparado basándose en el procedimiento descrito por Pertierra y cols. [102] para la Zr-umb, y por Sebastián y cols. [97] para las Sn-umb y Ti-umb. En la Tabla 2-1 aparece un resumen de las composiciones de los geles empleadas en la síntesis de materiales isomorfos de la umbita.

Tabla 2-1. Composición de los geles empleados en la síntesis de materiales isomorfos de la umbita

Nombre	Composición del gel
Zr-umb	10K ₂ O:3,5SiO ₂ :1ZrO ₂ :311H ₂ O
Sn-umb	5,4K ₂ O:3SiO ₂ :1SnO ₂ :560H ₂ O
Ti-umb	5,4K ₂ O:3SiO ₂ :1TiO ₂ :560H ₂ O

◆ *Gel de Zr-umbita*

Para obtener el gel de Zr-umb primero se prepara una disolución mezclando 1,1 g de Aerosil y 5,96 g de KOH en 29,45 mL de agua. Cuando esta disolución se disuelve se le añade una segunda disolución formada por 3,15 g de la disolución de ZrOCl₂ en 0,32 mL de agua, obteniendo un gel de color blanco (Figura 2-1). El pH del gel obtenido es 12,36, este valor es mayor que para el resto de geles puesto que no posee KCl.



Figura 2-1. Geles, de izquierda a derecha, de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb.

◆ *Gel de Sn-umbita*

Se prepara una primera disolución formada por 0,73 g de Aerosil, 1,57 g KOH y 1,33 g de KCl en 14,71 mL de agua. Después se deja agitar durante 30 minutos y se añade una segunda disolución que contiene 1,36 g de SnCl₄·5H₂O en 14,71 mL de agua y que previamente se ha agitado durante unos 20 min. La disolución resultante se deja agitar durante 30 min más y se añaden 5,58 mL de agua empleados para arrastrar lo que pueda quedar en la pared. Esta disolución posee un pH de 10,7 y un color blanco similar al obtenido para el gel de Zr-umb (Figura 2-1).

◆ *Gel de Ti-umbita*

Se prepara una disolución 0,69 g de Aerosil, 2,16 g de KOH y 0,49 g de KCl en 13,86 mL de agua. A esta disolución se le añade otra con 3,69 g de disolución de $TiCl_3$ en 13,86 mL de agua. Se obtiene una disolución púrpura (Figura 2-1) que se deja agitando durante 30 min. Por último se añaden 5,25 mL de agua. El resultado tiene un pH de 11,2.

2.1.1.2 *Síntesis hidrotermal*

2.1.1.2.1 *Equipos utilizados*

◆ *Autoclaves*

Los autoclaves son recipientes esenciales para la síntesis hidrotermal y están constituidos por las distintas partes que se muestran en la Figura 2-2.. Se diferencian dos tipos de piezas según su material de fabricación: las de teflón y las de acero inoxidable. Las primeras son las que están en contacto directo con el gel de síntesis. El volumen del recipiente de teflón es de 40 cm³ y, dado el especial diseño de este autoclave, se puede extraer de la parte metálica con facilidad una vez está frío. Las piezas metálicas son: un recipiente cilíndrico con rosca en la parte superior y que contiene las partes de teflón, la rosca que permite el sellado del autoclave, dos discos metálicos (uno de ruptura y otro anticorrosión), dos piezas que encierran un muelle que permite soportar al sistema un sobrepresión máxima de 120 bares y un disco grueso en la base que facilita la extracción de las piezas de teflón. Está diseñado para aguantar la presión propia del gel a la temperatura de síntesis sin que se produzcan fugas que puedan afectar a la síntesis.

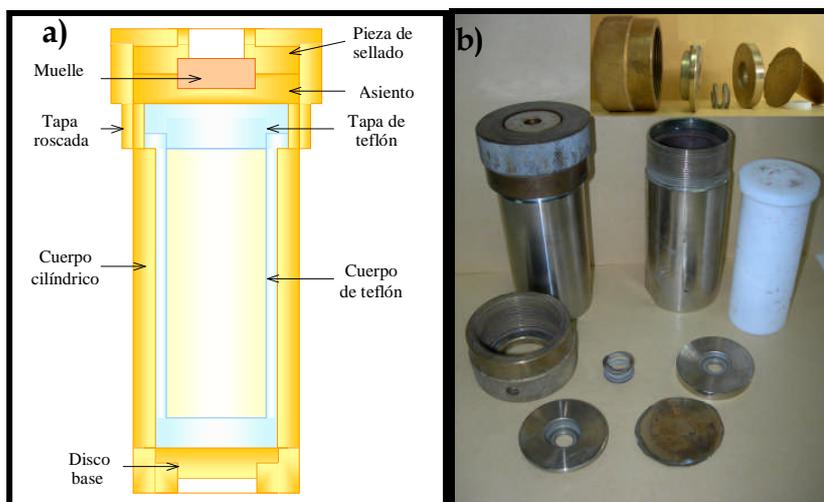


Figura 2-2. Autoclave utilizado para la síntesis hidrotermal: (a) esquema de su sección transversal; (b) fotografía de sus distintas piezas.

◆ *Estufas de síntesis*

Se utilizan para la síntesis hidrotérmica y se trata de estufas (marca Memmert) de convección por circulación forzada de aire mediante un ventilador para asegurarse una buena transferencia térmica y una temperatura uniforme. El controlador de temperatura es un microprocesador-PID.

◆ *Estufas de secado*

Se trata de una estufa (marca Selective) donde se introducen los materiales sintetizados para su secado a una temperatura constante de 100 °C. Al mismo tiempo sirve de almacén evitando la contaminación de las muestras.

2.1.1.2.2 *Procedimiento de síntesis hidrotérmica*

Para la síntesis de cristales de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb se añade el gel correspondiente a la umbita que se desea sintetizar en el interior del recipiente de teflón del autoclave hasta que falte aproximadamente un centímetro y medio para llegar al borde, y después se cierra el autoclave herméticamente. El tratamiento hidrotérmico se realiza en la estufa de síntesis a 200 °C durante dos días.

Después de la síntesis, el autoclave se enfría en un baño de agua, se abre y se filtra la disolución de su interior. El sólido recogido se lava con abundante agua destilada y se deja secar a 100 °C.

2.1.2 INTERCAMBIO IÓNICO

En este trabajo se intercambió el potasio de la Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb por Sr²⁺ y Cu²⁺. Para ello se empleó Sr(NO₃)₂ (99% en peso, Sigma-Aldrich), Cu(NO₃)₂ (98% en peso, Sigma-Aldrich) y NH₃ (30%, Panreac), este último se utilizó para ajustar el pH de las disoluciones.

Para llevar a cabo el intercambio iónico se prepara 200 mL de una disolución 0,05 N de la sal cuyo catión se quiere emplear para el intercambio. Estas condiciones son similares a las empleadas por Pertierra y cols. [103] para el intercambio del potasio por estroncio o cesio en la Sn-umb. En el caso del intercambio con estroncio se llevó a cabo a un pH= 11 (ajustado mediante la adición de NH₃), puesto que para un gran número de cationes (M= Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) se ha publicado que el intercambio de la Zr-umb y Ti-umb está favorecido a pH básicos entre 9-12 dependiendo del catión intercambiado [2], y concretamente para el Sr²⁺ Pertierra y

cols. [103] determinaron un pH óptimo de 12. En este trabajo se usó un pH de 11 para evitar la precipitación de algún compuesto, como el $\text{Sr}(\text{OH})_2$, a $\text{pH} = 12$. Para el intercambio con Cu^{2+} se emplea el pH dado por la disolución ($\text{pH} = 4,5$) puesto que al aumentarlo por encima de 5,5 precipita un compuesto de color amarillo, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [104]. Una vez que la sal se disuelve y el pH se ajusta, se añade 1 g de umbita y se vuelve ajustar el pH con NH_3 para el caso del intercambio con Sr^{2+} . El exceso de cationes empleado es de un 100%.

La suspensión se deja agitando a temperatura ambiente durante 48 h. Después se filtra y el sólido se lava con abundante agua destilada hasta comprobar que la conductividad del agua después del lavado no varía. El sólido se recoge y se seca en la estufa de secado. Este sólido se vuelve a someter a una segunda etapa de intercambio en las mismas condiciones.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Todas las muestras preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Las muestras isomorfas además se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y por adsorción de NH_3 , mientras que las intercambiadas se caracterizaron por espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo para cuantificar la cantidad de catión intercambiada.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD, "X-RAY DIFFRACTION")

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales. Consiste en incidir sobre una muestra un haz de rayos X colimado, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia entre planos atómicos de la fase y del ángulo de difracción 2θ .

Los espectros de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro modelo Rigaku/Max System, de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio, una cámara de ionización y un detector de estado sólido que detecta los fotones incidentes y reflejados. Se utilizó un monocromador de grafito, a fin de seleccionar la radiación de $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$), y se trabajó con un ángulo de difracción (2θ) entre $10\text{-}80^\circ$ para las muestras Zr-umb, Sn-umb y Ti-

umb con un paso de $0,03^\circ$ durante 4s, y un ángulo de difracción entre $10-40^\circ$ para las muestras intercambiadas con un paso de $0,03^\circ$ durante 1s.

Se realizó la difracción de rayos X de todas las muestras preparadas para identificar el producto obtenido mediante la comparación con patrones, averiguando la cristalinidad de la muestra y la presencia de impurezas. Como se explicará en el apdo. 2.3, con los difractogramas y un software comercial de simulación también se determinó el sistema cristalino, el volumen de celda, la posición de los átomos y otros parámetros que suministran información sobre la estructura de las muestras. También se obtuvo difractogramas de las muestras después de haberse calentado.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, "SCANNING ELECTRON MICROSCOPY")

En un microscopio electrónico de barrido se rastrea la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada, y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales como electrones retrodispersados, secundarios y Auger. En los dos primeros se fundamenta el microscopio electrónico de barrido. Estos electrones proporcionan una imagen topográfica de la superficie de la muestra dando información morfológica y topográfica de los sólidos.

El equipo empleado es un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 con un voltaje de aceleración de 20-35 kV y una resolución máxima de 3,5 nm, y de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Las muestras previamente se recubren con una delgada lámina de oro para mejorar su conductividad, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío marca Balzers, modelo MED 010. Esta técnica se utilizó para las muestras de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb para conocer como varía la forma y el tamaño de los cristales al sustituir un catión por otro en la estructura final.

2.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA, "THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS")

En termogravimetría se miden los cambios de peso de una sustancia que se producen en una atmósfera definida y durante un programa de temperaturas controlado (rampa de calentamiento, de enfriamiento y/o isoterma).

Para hacer las medidas se empleó un equipo TGA/SDTA 851^e SF/1100 °C de la marca Mettler Toledo (Figura 2-3a), el cual es un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) simultáneo con una precisión de $\pm 0,25$ °C, una reproducibilidad de $\pm 0,15$ °C y una sensibilidad de 1 μg . También está provisto de un termostato Julabo F34-HD para enfriar el horno y la balanza; un robot de muestras Universal TSO801RO (Figura 2-3b), que permite programar el análisis de varias muestras; y un controlador de flujo másico TSO800GC. Las muestras se depositaron en crisoles de alúmina de 70 μl de capacidad (Figura 2-3c).

Esta técnica se empleó en todas las muestras preparadas para conocer su contenido en agua y su posibilidad de rehidratación.

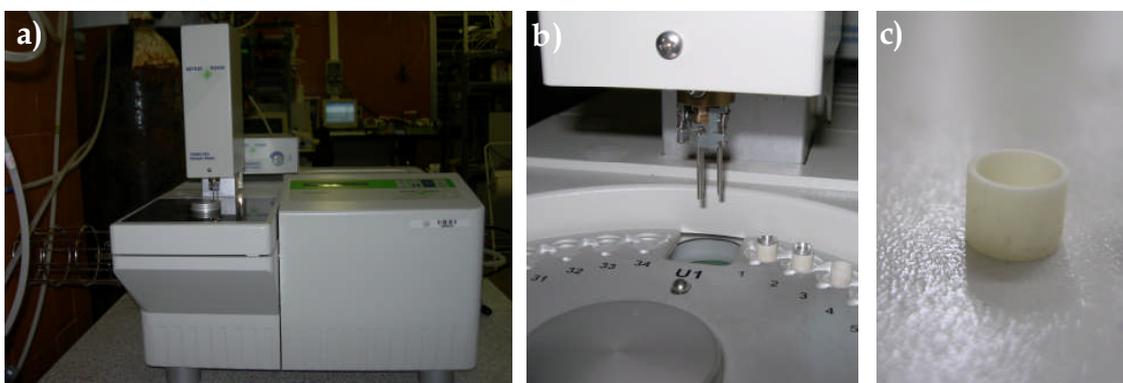


Figura 2-3. a) Equipo TGA/SDTA 851^e SF/1100 °C; b) robot de muestras Universal TSO801RO; y c) crisoles de alúmina.

2.2.4 ADSORCIÓN DE NH_3

En la Figura 2-4a se presenta un esquema de la instalación empleada para llevar a cabo la adsorción de NH_3 . Para esta adsorción se utilizó una mezcla de gases formada por 1% en volumen de NH_3 en He como mezcla de adsorción y N_2 para el proceso de desorción y pretratamiento de las muestras, ambas reguladas por medidores-controladores de flujo másico (Brooks) para dar el caudal indicado en la caja de control (Brooks). Después ambas corrientes se dirigen hacia una electroválvula (Valco Instruments Co) de cuatro vías en la que dependiendo de su posición una corriente se dirige hacia el venteo y la otra hacia el lecho de adsorción. El lecho fijado con lana de cuarzo se coloca en un tubo de cuarzo. Finalmente la corriente de gas que sale del lecho se encuentra con la toma de muestras de un espectrómetro de masas (VG ProLab, Figura 2-4b) donde se analiza la concentración de NH_3 . El reactor de cuarzo y los gases se calientan en un horno conectado a una

caja de control de temperatura (Eurotherm), la cual está unida a un termopar situado en la superficie de la muestra.

Estos estudios se realizaron para conocer la cantidad de NH_3 adsorbida en las muestras de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb, y saber cómo afecta la sustitución isomórfica a las propiedades de adsorción.

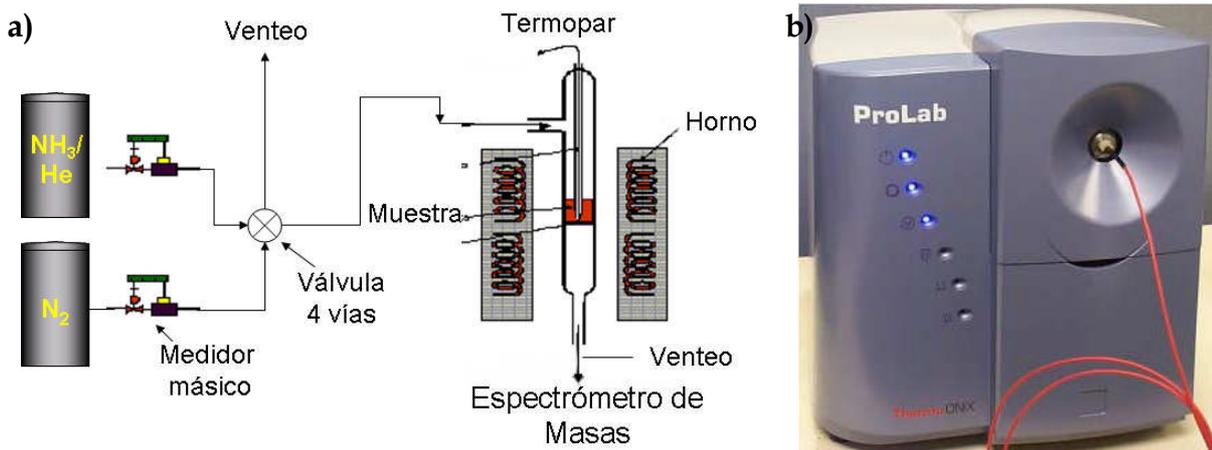


Figura 2-4. a) Espectrómetro de masas VG ProLab, b) esquema del sistema experimental para la adsorción de NH_3

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA INDUCTIVO (ICP, "INDUCTIVELY COUPLED PLASMA")

Esta técnica se utilizó en las muestras intercambiadas para conocer las cantidades de los cationes involucrados en el intercambio: K^+ y Cu^{2+} o Sr^{2+} . Estas muestras son difíciles de disolver en HNO_3 , agua regia, HF o en la mezcla de H_3BO_3 con HCl. Por eso la digestión de 20 mg de muestra se llevó a cabo con una mezcla de tres ácidos de composición 1HCl:2HNO₃:4HF:12H₂O (7 mL de HCl (37 % en peso) +12 mL HNO₃ (65 % en peso) +12 mL HF (48 % en peso)) en un microondas modelo Milestone Ethos Plus durante 1 h a 200 °C. Para las muestras que contienen Sn y Zr este tratamiento es suficiente. Para las Ti-umbitas intercambiadas fue necesario además un pretratamiento moliendo la muestra en un mortero de agata y posteriormente calcinando la muestra a 700 °C durante 20 minutos. El Servicio Central de Análisis de la Universidad de Zaragoza se encarga de las medidas mediante un equipo modelo PERKIN ELMER, modelo ELAN 600.

2.3 SIMULACIÓN DE LA ESTRUCTURA

Para determinar la estructura de una muestra es necesario conocer la posición de todos los átomos. El número de átomos en una estructura es altísimo (del orden 10^{24}), pero aprovechando las propiedades de periodicidad y simetría del cristal, las incógnitas disminuyen considerablemente. La celda unidad es la unidad básica de la estructura cristalina, que al repetirse mediante operaciones de traslación reproduce todo el cristal. A su vez en toda celda cristalina se puede identificar una parte de la misma que no contiene ningún elemento de simetría y que constituye, por tanto, la mayor parte asimétrica (dominio fundamental). Cada átomo que pertenece a la unidad asimétrica está relacionado con un número de átomos equivalentes que se generan por las operaciones de simetría dadas por el grupo espacial. Son los átomos que componen esta unidad los que se refinan. De esta manera, para determinar la estructura de un material, hay que conocer las posiciones de los átomos que conforman la parte asimétrica, los parámetros de la celda unidad, el sistema cristalino y el grupo espacial al que pertenece, el cual comprime las operaciones de simetría. La técnica analítica que permite conocer estos datos es la difracción de rayos X, puesto que la longitud de onda de estos rayos es del mismo orden de magnitud que la distancia entre átomos. En el Anexo A se explican algunos fundamentos básicos cristalográficos para un mejor entendimiento de este apartado: sistema cristalino, grupo espacial, índices de Miller, Ley de Bragg, espacio recíproco y cómo se lleva a cabo la indexación de una muestra manualmente.

En este apartado se explican las herramientas utilizadas y los pasos que se siguieron para corroborar el sistema cristalino, determinar el volumen de celda y refinar la posición de los átomos de los materiales de umbita sintetizados.

2.3.1 HERRAMIENTAS NECESARIAS

2.3.1.1 *Programa informático*

Se empleó el software Molecular Studio Modeling de Accelrys. Este programa, además de permitir la construcción y manipulación de modelos de estructuras orgánicas, inorgánicas y polímeros que se encuentra en su base de datos, posee diferentes módulos que permiten predecir las propiedades de una molécula, como la difusión de un gas a través de un material poroso (Discover), obtener estructuras de mínima energía (Forcite Calculation), calcular calores de formación (VAMP), simular un equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor utilizando algoritmos de Monte Carlo

(Equilibria) y determinar la estructura cristalina (Reflex). Para el objetivo de este trabajo se utilizaron dos módulos:

- ◆ Reflex
- ◆ Forcite Calculation

2.3.1.1.1 *Reflex*

Esta técnica permite obtener la máxima información de la estructura a partir de los datos de rayos X de un material, comparando el difractograma simulado con el experimental. Este módulo contiene las siguientes herramientas:

- ◆ *“Powder Diffraction”*: para simular el difractograma de rayos X de sólidos cristalinos a partir de su estructura.
- ◆ *“Powder Indexing”*: detecta las reflexiones del XRD experimental y determina los parámetros de celda y los sistemas cristalinos que concuerdan con los picos indexados del difractograma de la muestra.
- ◆ *“Powder Refinement”*: permite refinar parámetros de celda, posiciones de los átomos y otros parámetros relacionados con el perfil del difractograma. El programa posee dos tipos de refinamiento: Pawley y Rietveld.

2.3.1.1.2 *Forcite Calculation*

Permite realizar un amplio intervalo de cálculos de energía para obtener información sobre un sistema. Este modulo tiene varias opciones:

- ◆ *“Energy”*: permite calcular la energía de una estructura.
- ◆ *“Geometry Optimization”*: busca una estructura con un mínimo de energía
- ◆ *“Dynamics”*: permite simular cómo los átomos de una estructura se mueven en unas determinadas condiciones de presión y temperatura.
- ◆ *“Quench Dynamics”*: similar a la opción de *“Dynamics”*, salvo que cada estructura obtenida por Dynamics es minimizada en energía.

- ◆ *“Anneal Dynamics”*: permite calcular diferentes estructuras de mínima energía al simular un aumento y disminución periódico de la temperatura. De esta manera se evita encontrar una estructura con un mínimo local de energía.

2.3.1.2 *Difractograma de rayos X*

Cada especie cristalina presenta un difractograma característico por lo que se trata de un método Universal de identificación y caracterización de sólidos cristalinos. Por ejemplo, la posición de las reflexiones da información sobre las dimensiones de la celda unidad y su simetría; la intensidad de los picos está relacionada con la distribución de los átomos en la celda unidad y la amplitud de los picos da información sobre el tamaño del cristal y la tensión de la celda. Así que los difractogramas de las muestras son imprescindibles para obtener cualquier información de la estructura utilizando como herramienta el programa Ms-Modeling. Para obtener la mayor y la más exacta información sería necesario realizar la difracción sobre un monocristal de una sola fase; sin embargo, el tamaño del cristal sintetizado de la umbita imposibilita la utilización del cristal único pudiendo ser aplicable únicamente el método de polvo. En el apdo. 2.2.1 ya se explicó como se realizó la difracción de rayos X de las muestras preparadas.

2.3.1.3 *Estructura de la umbita*

Como se explicará más adelante, una de las etapas para determinar la posición de los átomos es llevar a cabo el refinamiento Rietveld, el cual consiste en hallar la estructura final del material, refinando las posiciones de los átomos de una estructura similar al del material que se quiere resolver. La estructura escogida como similar es la determinada por Poojary y cols. [105], una umbita de circonio (Zr-umb) sintetizada a 180 °C durante 5 días y utilizando como reactivos $Zr(OC_3H_7)_4$, SiO_2 y KOH . Posee un sistema cristalino ortorrómbico, un grupo espacial $P2_12_12_1$ y sus parámetros de celda vienen dados en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2. Parámetros de celda de la Zr-umb de Poojary y cols. [105]

a (Å)	b (Å)	c (Å)
10,30	13,32	7,19

Las posiciones x, y, z de todos los átomos se encuentran en las tablas del anexo B.

2.3.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE LA ESTRUCTURA

La Figura 2-5 muestra el procedimiento empleado para la determinación de los parámetros de celda y la posición de los átomos. El procedimiento comienza con la indexación que consta de dos etapas: la preparación del difractograma obtenido experimentalmente y la indexación propiamente dicha. En esta etapa se obtienen valores aproximados de los parámetros de celda y el sistema cristalino de la muestra, que junto con el grupo espacial encontrado en la bibliografía se emplean para dibujar la celda unidad de la muestra y así poder llevar a cabo el refinamiento Pawley. De esta manera se obtienen los parámetros de celda de la muestra. Si además de estos parámetros se quiere determinar la estructura de la muestra (posiciones de los átomos) es necesario representar una primera aproximación de la estructura, empleando los parámetros de celda obtenidos durante el refinamiento Pawley, y la posición de los átomos de una estructura similar a la que se pretende refinar obtenida en bibliografía como se ha visto en el apartado anterior. A partir de esta estructura se obtiene otra con un mínimo de energía mediante "Forcite Calculations" y posteriormente se realiza el refinamiento Rietveld para obtener la estructura final. Para esto se necesita otra serie de parámetros cuyos valores aproximados se han obtenido durante el refinamiento Pawley. A continuación se explica detalladamente cada una de las etapas mencionadas.

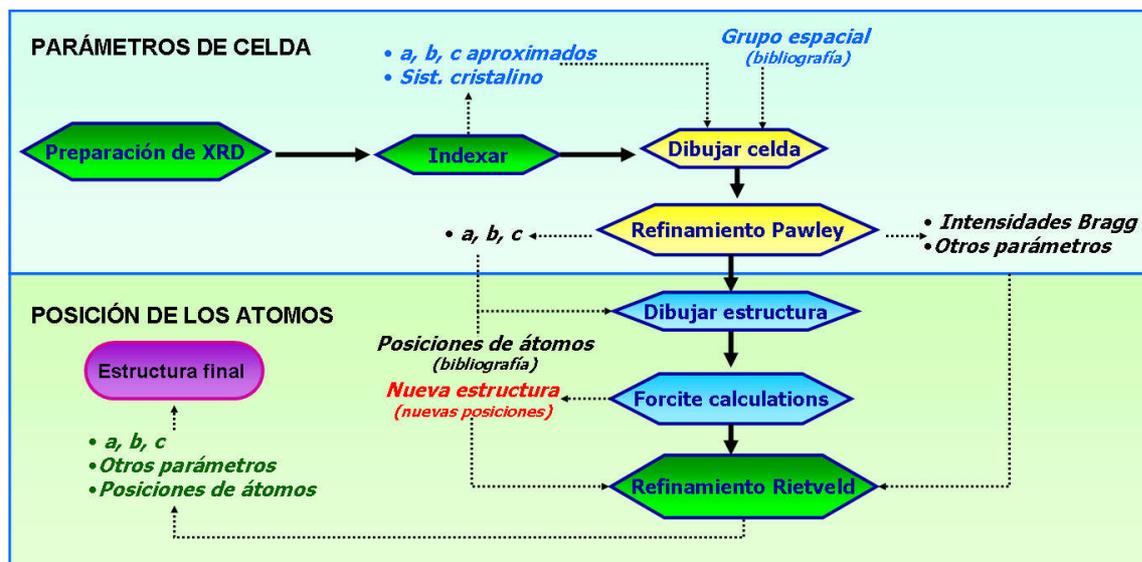


Figura 2-5. Esquema del método empleado para la determinación de la estructura.

2.3.2.1 Determinación de los parámetros de celda

Una primera aproximación de los parámetros de celda se obtiene mediante el indexado del difractograma experimental de la muestra. Posteriormente se lleva a

cabo un refinamiento Pawley de estos valores, obteniendo los parámetros de celda de la muestra. El indexado y el refinamiento se realizan mediante el módulo Reflex del software Ms-Modeling.

2.3.2.1.1 Indexación de la muestra

En la Figura 2-6 se observa un esquema simple del proceso de indexación de la muestra. Para llevar a cabo la indexación se escoge la opción “Powder indexing” dentro del módulo Reflex y se llevan a cabo los pasos indicados en la Figura 2-6:

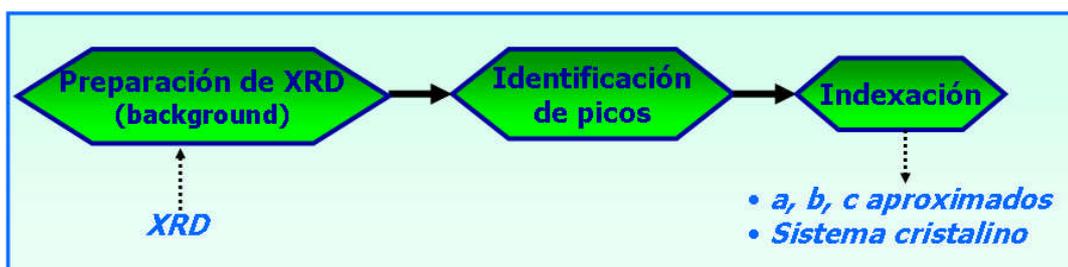


Figura 2-6. Esquema de la indexación de una muestra.

◆ Preparar el difractograma para ser indexado

Consiste en representar el difractograma experimental de la muestra a analizar y llevar a cabo un background para suavizar la línea base del difractograma (Figura 2-7).

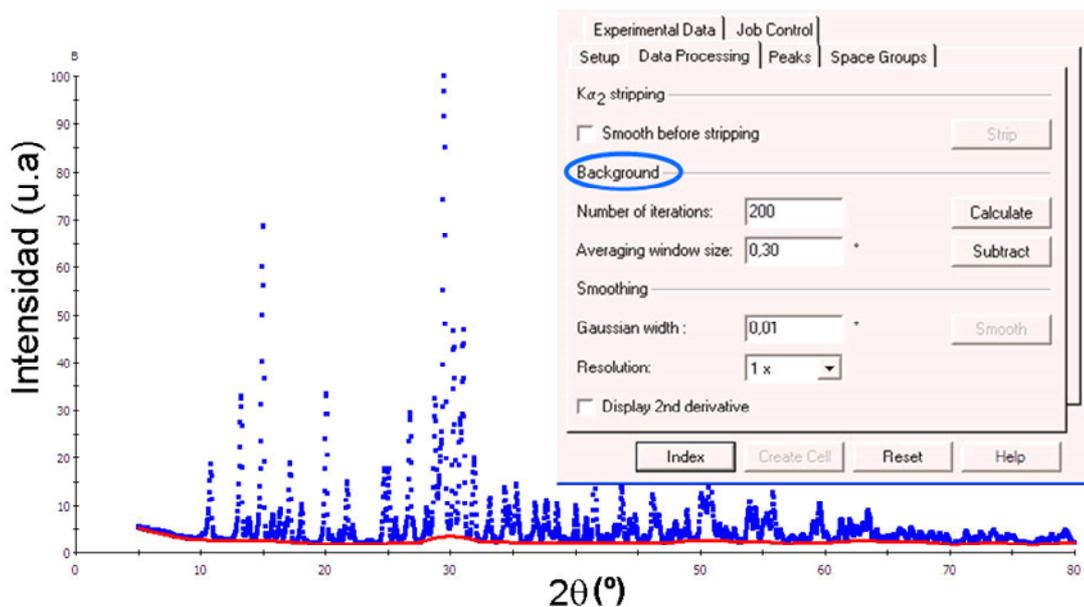


Figura 2-7. Representación del difractograma (color azul) y background (rojo).

El programa también da la opción de disminuir la rugosidad del difractograma, sin embargo para las muestras de umbita no se utilizó esta opción

puesto que se observó una pérdida de la información y unos resultados más alejados a los encontrados en la literatura.

◆ *Identificar los picos del difractograma*

Para este paso se debe especificar:

Número máximo de picos identificados.

La mínima amplitud de los picos, por debajo de la cual los picos se ignoran.

Esta expresado como porcentaje de la amplitud del máximo pico (Low amplitude cutoff).

El valor de 2θ ($^\circ$) inicial, la búsqueda de picos en el difractograma empieza a partir de este valor.

Método de detección de picos, el programa da la posibilidad de elegir entre dos métodos: Normal y Savitsky-Golay. En ambos métodos los picos encontrados son mayores al “cutoff”.

- *Normal:* Encuentra los puntos que son más altos que sus puntos contiguos. Este método solo es adecuado para difractogramas de una alta calidad.
- *Savitsky-Golay:* Encuentra puntos para los cuales la segunda derivada es un mínimo negativo. Para evaluar la segunda derivada se toman $2N+1$ puntos vecinos, siendo N el orden que hay que indicar al programa.

En todas las muestras el método utilizado de indexación fue el Savitsky-Golay. Se tomo el valor de N que detectaba los picos cuyos indexados más se aproximaban a los valores bibliográficos encontrados.

En la Figura 2-8 a aparecen las reflexiones detectadas para el difractograma de Zr-umb.

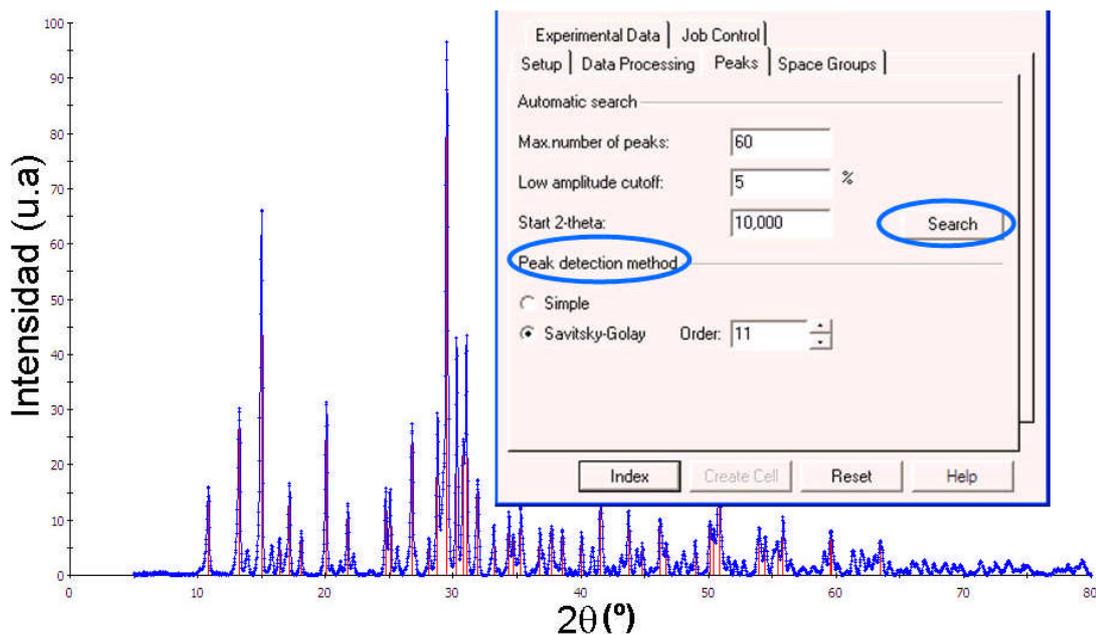


Figura 2-8. Detección de las reflexiones en el difractograma de umbita de Zr.

◆ *Indexado del difractograma*

Se obtienen los sistemas cristalinos y parámetros de celda cuyos índices de Miller estén en concordancia con los hallados a partir de los valores de d_{hkl} observados en las reflexiones de los picos hallados. El valor de d_{hkl} se puede obtener fácilmente al sustituir el valor de θ de los picos detectados en la ecuación de Bragg (apdo. A.1.4, Anexo A) y los índices de Miller (apdo. A.1.3, Anexo A) mediante las ecuaciones del espacio recíproco (apdo. A.1.5, Anexo A). Para llevar a cabo el indexado, el software ofrece varios métodos:

TREOR90 [106]: es un método general de prueba y error, se usan pequeños grupos de picos, conocidos como picos base, para buscar similitudes en listas de picos más extensas. La búsqueda se inicia en sistemas de orden de simetría bajo, es decir, primero se busca en el sistema cúbico y por último en el triclinico.

DICVOL91 [107]: se basa en la variación de las longitudes de los bordes y los ángulos de la celda en rangos finitos. Las soluciones se investigan en un espacio n-dimensional, donde n es el número de parámetros desconocidos de la celda unidad.

ITO15 [108]: consiste en encontrar sub-soluciones usando parte de los datos e intentando combinar estas sub-soluciones para encontrar la solución final.

X-Cell [109]: realiza una búsqueda completa de la celda unidad yendo desde celdas con un bajo número de reflexiones calculadas a celdas con un alto número de reflexiones.

Se utilizó el método ITO15 puesto que es el empleado por Poojary y cols. [105] para determinar los parámetros estructurales de la umbita de Zr. Una vez llevado a cabo el indexado de la muestra se obtiene una serie de resultados (Figura 2-9) ordenados según la figura de mérito (FOM).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
	#	F O M	Peaks Found	System	a	b	c	alpha	beta	gamma
1	1	11,00000000	20 of 20	Orthorhombic	10,07125000	13,08112000	7,13958000	90,00000000	90,00000000	90,00000000
2	2	11,00000000	17 of 32	Tetragonal	10,07000000	10,07000000	13,08000000	90,00000000	90,00000000	90,00000000
3	3	10,40000000	16 of 20	Monoclinic	11,71907000	7,99054000	4,93853000	90,00000000	95,89500000	90,00000000
4	4	8,00000000	17 of 20	Triclinic	8,90410000	13,49427000	6,71455000	97,01100000	101,20300000	100,61300000
5	5	8,00000000	17 of 20	Triclinic	8,90410000	13,49427000	6,71455000	97,01100000	101,20300000	100,61300000
6	6	6,80000000	15 of 20	Monoclinic	7,22915000	15,95361000	7,17310000	90,00000000	95,49600000	90,00000000

Figura 2-9. Tabla de posibles sistemas cristalinos y parámetros de celda después del indexado

La figura de mérito fue desarrollada por Markvardsen y cols. [110], esta ecuación penaliza los picos presentes en el difractograma experimental y que no se encuentran en el sistema cristalino estudiado al igual que penaliza los picos que no tienen una intensidad significativa en el patrón experimental pero si están en el sistema cristalino estudiado. Cuanto mayor es el valor de la figura de mérito, más probable es que el sistema cristalino y los volúmenes de celda sean correctos. La figura de mérito es un número relativo, por lo que es incorrecto comparar figuras de mérito de diferentes búsquedas.

Mediante el indexado de la muestra se corroboró el sistema cristalino dado por otros autores y se obtuvo una primera aproximación de los parámetros de celda.

2.3.2.1.2 Construcción de la celda unidad

El paso previo al refinamiento Pawley es construir una celda unidad, para ello se necesita introducir en el programa datos del sistema cristalino y de los parámetros de celda, ambos datos obtenidos durante la etapa de indexado, y del grupo espacial de la muestra. Como grupo espacial se tomó el $P2_12_12_1$, el mismo que Poojary y cols. [105] determinaron para la umbita de circonio y otros autores publicaron para Ti-umb y Sn-umb. Esta suposición es correcta puesto que se obtuvieron pequeñas diferencias entre el difractograma simulado y experimental. De esta manera se

simplifica el proceso de determinación de la estructura y se aprovecha la información encontrada en la bibliografía.

Si no se conociese el grupo espacial de la muestra, el programa permite crear una celda unidad con el grupo espacial de menor simetría compatible con el sistema cristalino de la tabla obtenida en el indexado (Figura 2-9), y llevar a cabo el refinamiento Pawley. Una vez terminado este existe la posibilidad de que el programa de un listado de los grupos espaciales posibles. El siguiente paso sería hacer un refinamiento Pawley para cada una de las celdas construidas a partir de los datos de la tabla de grupos espaciales. Aquella celda cuyo difractograma simulado sea más parecido al experimental daría lugar a la elección del grupo espacial.

2.3.2.1.3 Refinamiento Pawley

El refinamiento Pawley permite refinar aquellos parámetros que influyen en la intensidad y forma de los picos de un difractograma con el objetivo de encontrar otro simulado lo más parecido posible al experimental. Este refinamiento se lleva a cabo desde la opción "Powder refinement" del módulo Reflex del software Ms-Modeling.

Existen tres tipos de parámetros a refinar [111]:

- ◆ Parámetros estructurales
- ◆ Parámetros instrumentales
- ◆ Parámetros de la muestra

2.3.2.1.3.1 Parámetros estructurales

Para un sistema ortorrómbico son los parámetros de celda a , b y c . Variaciones en el tamaño de celda conllevan desplazamientos en los valores de θ , que se reflejan en cambios en el espaciado.

2.3.2.1.3.2 Parámetros instrumentales

Bajo circunstancias ideales, los picos que cumplen la ley de Bragg deben ser estrechos y simétricos, sin embargo algunos factores instrumentales como la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro y el ancho de la rendija para los rayos dispersados llevan consigo el ensanchamiento y la asimetría de los picos, por eso son necesarios además de una función perfil que

modele los picos de difracción, funciones que modelen la asimetría, el desplazamiento de la línea base, el ancho a media altura etc.

◆ *Perfil de los picos*

Para la descripción de los picos se utilizó la ecuación de Pseudo-Voigt (pV), la cual se considera una combinación de función gaussiana (G) y lorentziana (L), debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales está mejor descrita por una función lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico, debido a factores de tensión de la celda, puede serlo mediante una función gaussiana. La ecuación de Pseudo-Voigt viene definida por:

$$pV = \eta(\theta)L(H_k) + (1-\eta(\theta))G(H_k) \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde,

$\eta(\theta) = N_A + N_B \times 2\theta$, siendo N_A y N_B son parámetros refinados por el programa

$$H_k = \Gamma_L + \Gamma_G$$

$$\Gamma_L = \eta\Gamma_{inst} + \Gamma_{tamaño}$$

$$\Gamma_G^2 = ((1-\eta)\Gamma_{inst})^2 + \Gamma_{tensión}^2$$

$\Gamma_{inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$, siendo U , V , W parámetros refinados por el programa [112]. Γ_{inst}^2 , es la amplitud del pico debida a factores instrumentales.

$\Gamma_{tamaño}$ y $\Gamma_{tensión}$ se refieren a la amplitud de los picos debida a la heterogeneidad de los cristales y a la tensión de la celda, respectivamente. Ambos factores serán definidos matemáticamente posteriormente.

La ecuación de Pseudo-Voigt es la ecuación general que se utiliza para describir la forma de los picos del difractograma y sobre la cual se realiza el resto de correcciones como el desplazamiento de la línea base, la asimetría, el tamaño de cristal y la tensión de la celda que se comentan a continuación.

◆ *Desplazamiento de la línea base*

La línea base de un difractograma tiene un comportamiento no lineal, el cual se debe principalmente a cinco factores: dispersión de la muestra, fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material amorfo, dispersión del substrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra o la dispersión ocasionada

por el aire. Si se elige una línea de base incorrecta, la posición de los picos puede ser errónea. Este error se puede reducir permitiendo el desplazamiento de los valores de θ del difractograma simulado. La ecuación escogida es la de Bragg-Brentano:

$$2\theta_{\text{corr}} = 2\theta + T_0 + T_1\cos\theta + T_2\sin 2\theta \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde,

T_0 = Punto cero (medido en grados)

T_1 = Shift#1 = $(180/\pi) * (t - s) / R$ (parámetro de desplazamiento medido en grados)

T_2 = Shift#2 = $(180/\pi) * 1/(2mR)$ (parámetro de transparencia medido en grados)

s: es el desplazamiento de la superficie de la muestra con respecto al eje del goniómetro

R: es el radio del goniómetro

m: coeficiente lineal de absorción de la muestra

t: grosor de la muestra

Los parámetros refinados por el programa son: *Punto cero* (T_0), *shift#1* (T_1) y *shift#2* (T_2).

En la ecuación de Pseudo-Voigt (Ec. 2-1) habrá que introducir el valor de θ corregido.

♦ *Asimetría de los picos*

La función Pseudo-Voigt elegida para la descripción de los picos del difractograma es simétrica alrededor de una posición de Bragg. Sin embargo experimentalmente se presentan efectos instrumentales y de la misma muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X, que provoca una pronunciada asimetría en la forma de los picos observados. Una función que describe bien esta asimetría en los picos de difracción es la de Berar y Baldinozzi [113], la cual tiene la siguiente forma:

$$A(\theta) = 1 + \left[\frac{P_1 F_a(X) + P_2 F_b(X)}{\tan \theta_{hkl}} \right] + \left[\frac{P_3 F_a(X) + P_4 F_b(X)}{\tan 2\theta_{hkl}} \right] \quad \text{Ec. 2-3}$$

Donde,

$$X = \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})}{H_k}$$

$$F_a(X) = 2Xe^{-X^2}$$

$$F_b(X) = 2(2X^2 - 3)F_a(X)$$

P_1, P_2, P_3, P_4 , son los parámetros refinados por el programa

θ_{hkl} : es el valor de θ para un pico con índices de Miller (h k l)

La función perfil total $p(\theta)$ se obtiene de multiplicar el valor de corrección de asimetría ($A(\theta)$) por la ecuación de perfil de pseudo-Voigt (pV) (Ec. 2-1).

2.3.2.1.3.3 Parámetros de la muestra

Las imperfecciones de la muestra afectan a la forma y a la amplitud de los picos, y provocan pequeñas variaciones en el espaciado (d_{hkl}) observado con respecto al ideal. Aquí se distinguen dos tipos de imperfecciones:

◆ *Tamaño de los cristales*

El programa refina el tamaño del cristal, L_a , L_b y L_c en las direcciones cristalográficas “a”, “b” y “c”, respectivamente. La influencia del tamaño en la amplitud de los picos es inversamente proporcional. Para llegar a una descripción cuantitativa hay tener en cuenta la anisotropía de la forma de los cristales, la cual se asume que tiene forma elipsoide. La ecuación a la que se llega es:

$$\Delta|Q| = |Q| \left[h^2 \left(\frac{L_a}{a} \right)^2 + k^2 \left(\frac{L_b}{b} \right)^2 + l^2 \left(\frac{L_c}{c} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad \text{Ec. 2-4}$$

Siendo $|Q| = \frac{1}{d_{hkl}} = \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{1/2}$ (Ec. A.5, anexo A) para un sistema ortorrómbico.

A partir de esta ecuación en combinación con la ecuación de Bragg expresada en función del vector recíproco se obtiene la relación del tamaño del cristal con la correspondiente amplitud de la función perfil ($\Gamma_{\text{tamaño}}$).

$$\Gamma_{\text{tamaño}} = \Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{\lambda}{\cos\theta_{hkl}} \Delta|Q| \quad \text{Ec. 2-5}$$

◆ **Tensión de la celda**

Se refiere a la tensión producida por dislocaciones o vacantes de átomos en el interior de la estructura. En este caso el programa asume que este efecto conlleva una contribución gaussiana en la forma de los picos. ε_a , ε_b , ε_c denota la tensión de la celda en las direcciones "a", "b" y "c", y son los parámetros refinados por el programa.

$$\Gamma_{tension} = \Delta(2\theta_{hkl}) = \tan \theta_{hkl} \left[\frac{\partial |Q|^2}{\partial a} \varepsilon_a a + \frac{\partial |Q|^2}{\partial b} \varepsilon_b b + \frac{\partial |Q|^2}{\partial c} \varepsilon_c c \right] / |Q|^2 \quad \text{Ec. 2-6}$$

Realizando las derivadas parciales de la ecuación A-5 del anexo A, la expresión para la amplitud de los picos del difractograma en función de la tensión de la celda para un sistema ortorrómbico queda de la siguiente manera:

$$\Gamma_{tension} = \Delta(2\theta_{hkl}) = \tan \theta_{hkl} \left[\frac{\frac{h^2}{a} \varepsilon_a + \frac{k^2}{b} \varepsilon_b + \frac{l^2}{c} \varepsilon_c}{\frac{h^2}{a} + \frac{k^2}{b} + \frac{l^2}{c}} \right] \quad \text{Ec. 2-7}$$

2.3.2.1.3.4 Protocolo para el refinamiento Pawley

Una vez construida la unidad de celda se puede comenzar a ajustar los parámetros estructurales, instrumentales y de la muestra en un proceso iterativo hasta que se alcance una condición de convergencia con el difractograma experimental y el modelo teórico. Esta condición de convergencia viene dado por la medida de similaridad (R_{wp}). Cuanto menor es la medida, mejor es la descripción de los parámetros y del grupo espacial.

$$R_{wp} = \left(\frac{\left[\sum_i w_i (cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i))^2 \right]}{\sum_i W_i (I^{exp}(2\theta_i))^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 2-8}$$

Donde,

$$W_i = \frac{1}{I^{exp}(2\theta_i)}$$

c, es un factor de escala optimizado para obtener el valor más bajo de R_{wp} .

$I^{exp}(2\theta_i)$ es la medida experimental del espectro

$Y^{\text{back}}(2\theta_i)$ es la intensidad del ruido de fondo obtenido por ajustar el difractograma experimental.

$Y^{\text{sim}}(2\theta_i)$ es la intensidad del difractograma simulado sin tener en cuenta la contribución del ruido de fondo.

En la Figura 2-10 se muestra un esquema del refinamiento Pawley.

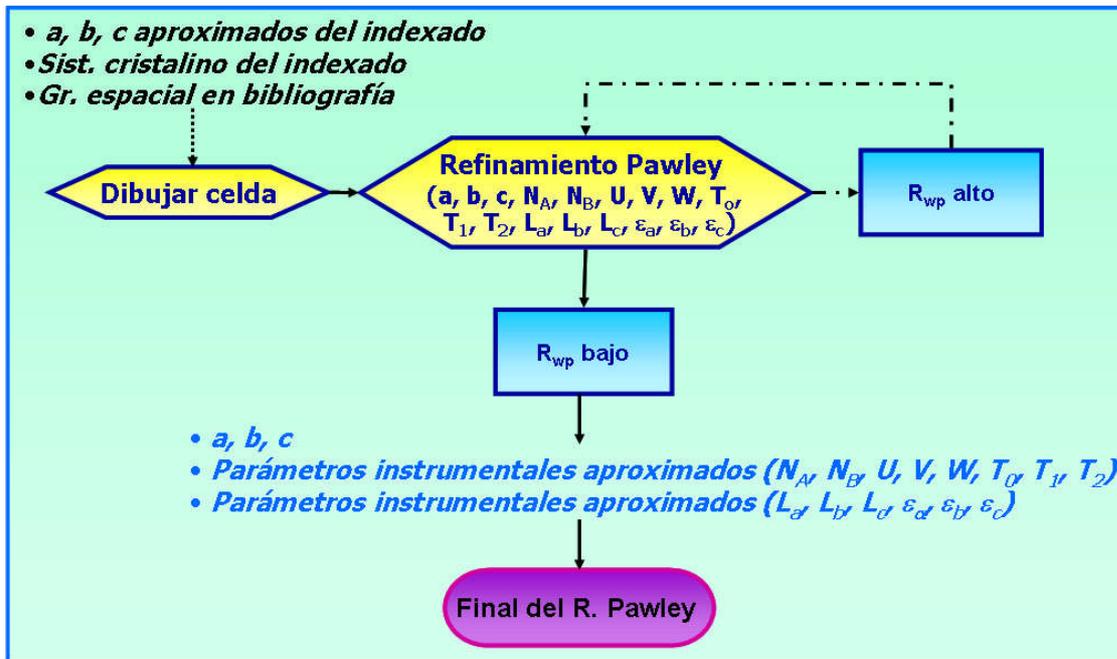


Figura 2-10. Esquema del refinamiento Pawley.

Por lo tanto el objetivo del refinamiento Pawley es obtener los valores de los parámetros que den un menor valor de R_{wp} sin que se produzcan incongruencias entre los resultados obtenidos. Para ello se llevan a cabo varios refinamientos Pawley con distintas estrategias para un mismo material, para comprobar que se ha alcanzado el valor de similaridad más bajo posible y que los valores de los parámetros de celda dados como solución se hayan repetido en varias ocasiones. A menudo hay diferentes combinaciones de parámetros que pueden llevar a un mismo valor de similaridad, esto es posible para los parámetros involucrados en la función de perfil. En todas las estrategias se cumplieron:

- ◆ En la mayoría de los casos, se comenzó refinando los diferentes tipos de parámetros por separado y luego se refinó combinaciones de estos.

- ♦ Los parámetros estructurales (a , b , c) y los relacionados con la línea base (T_0 , T_1 , T_2) no fueron refinados al mismo tiempo puesto que ambos afectan a la posición de los picos de la misma manera.
- ♦ También tienen el mismo efecto sobre la anchura del difractograma los parámetros de la muestra (L_a , L_b , L_c , ε_a , ε_b y ε_c) y los de la función perfil (N_A , N_B , U , V y W), por lo que no se pueden refinar ambos tipos de parámetros simultáneamente.

No hay un valor de R_{wp} para el cual se pueda decir que el ajuste es suficientemente bueno para dar el refinamiento por concluido o que el ajuste todavía no es adecuado y que por tanto se ha de continuar el refinamiento. El menor valor de R_{wp} posible puede depender de la cristalinidad del material, de la exactitud de los parámetros de celda obtenidos mediante el indexado y del procedimiento realizado para el refinamiento. En este trabajo se realizaron varios refinamientos Pawley para cada un de las muestras, sin embargo en el apartado de resultados solo se muestran aquellos con el menor valor de R_{wp} alcanzado, siendo dichos valores diferentes para unas muestras y otras.

Mediante el refinamiento Pawley se conocieron los parámetros de celda sin necesidad de determinar las posiciones atómicas. Estos valores apenas sufren variaciones si posteriormente se les realiza un refinamiento Rietveld.

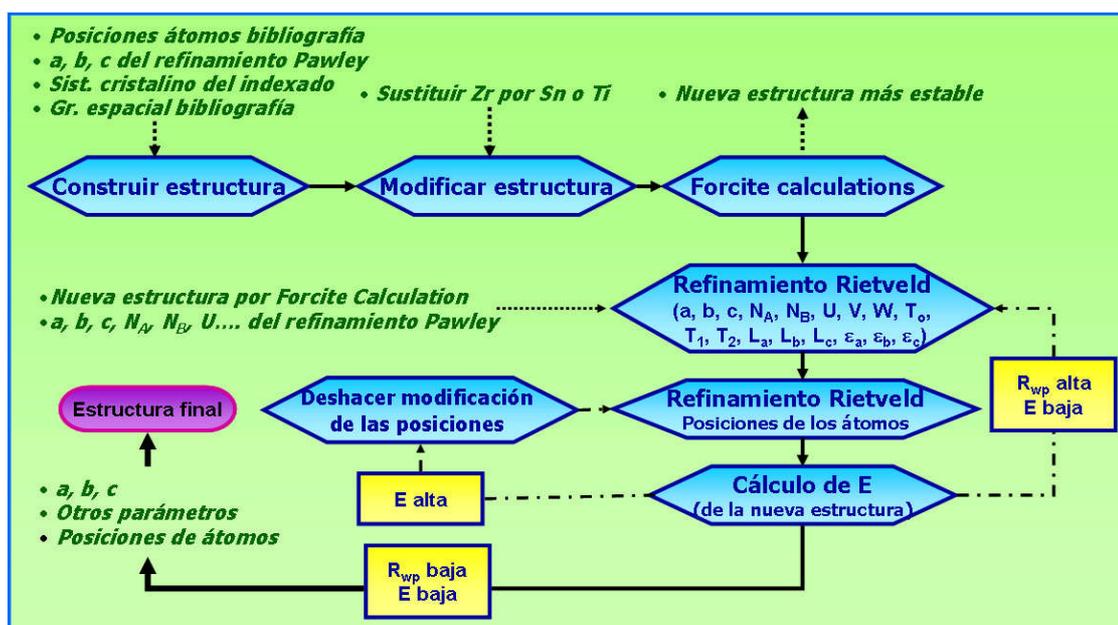


Figura 2-11. Esquema del procedimiento empleado para determinar las posiciones atómicas.

2.3.2.2 *Determinación de las posiciones de los átomos*

En la Figura 2-11 aparece el procedimiento para la determinación de las posiciones atómicas de las muestras, el cual se explica a continuación.

2.3.2.2.1 *Determinación de un modelo inicial de estructura*

La diferencia entre los refinamientos Rietveld y Pawley es que el primero permite el ajuste de las posiciones de los átomos partiendo de una estructura inicial, que cuanto más se aproxime a la estructura real mejor y más fácil será encontrar la posición de los átomos que concuerden con los difractogramas experimentales de la muestra cuya estructura se quiere determinar. La estructura escogida como modelo inicial para la Zr-umb es la estructura de la umb de Zr hallada por Poojary y cols. [105]. Para el caso de la umbita de estaño y titanio se sustituye el átomo de Zr por Sn y Ti, respectivamente, sin variar la posición de los átomos. Después de tener los tres modelos iniciales se calculan nuevas estructuras más estables, es decir, estructuras de baja energía mediante la opción de “Geometry optimizations” en el modulo de “Forcite Calculations” del software Ms-Modeling.

El primer paso sería construir la estructura tomada como modelo inicial en el programa Ms-Modeling. Para ello se introducen las posiciones de los átomos que constituyen la parte asimétrica (dominio fundamental) y que por repetición, por traslación o por aplicación de los elementos de simetría que conforma el grupo espacial $P2_12_12_1$, van a formar toda la estructura. El dominio fundamental de la umbita esta formado por 16 átomos denominados: T (T=Zr, Sn o Ti), Si1, Si2, Si3, O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8, O9, K1, K2, Ow, es decir, solo hay una posición independiente para el T (T=Zr(azul), Sn(gris oscuro), Ti(gris claro)), dos posiciones para el potasio (morado), una para la molécula de agua (Ow, rojo), tres para el Silicio (amarillo) y 9 para el oxígeno (rojo). Como se observa en la Figura 2-12, los átomos del O1 al O6 son oxígenos que unen el catión T con un Si, mientras que los átomos del O7 al O9 unen dos silicios de tal manera que Si1 está conectado a Si2 a través de O9, Si2 está unido a Si3 mediante O8 y el O7 une a Si3 con Si1. Además el Si1 esta conectado con O5 y O2, el Si2 a O3 y O1 y por último el Si3 está enlazado a O4 y O6. Las posiciones K1, K2 y Ow no se muestran en la Figura 2-12.

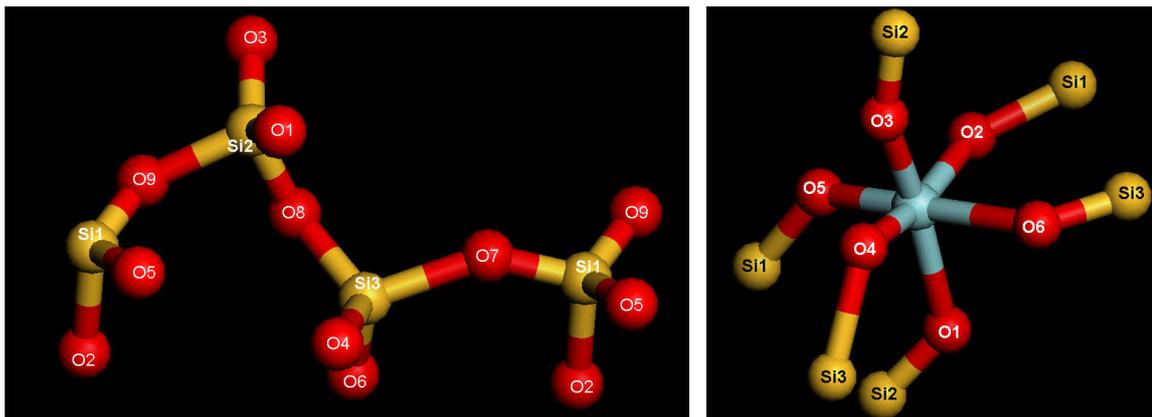


Figura 2-12. Representación de los enlaces de los oxígenos que conforman la umbita.

Una vez representada se lleva a cabo la búsqueda de una estructura más estable mediante el módulo de “Forcite Calculation” donde habrá que indicar su función de superficie de energía potencial, el método de búsqueda de mínimos de esa función y otros factores que son explicados a continuación.

2.3.2.2.1.1 Superficie de la energía potencial (PES)

El primer paso es elegir el método de descripción de la superficie de energía potencial en función de la geometría de la estructura, estas funciones reciben el nombre de campos de fuerza (forcefields) [114]. La aproximación clave para la determinación de estas funciones es suponer que el potencial de superficie de energía en el cual el núcleo atómico se mueve, se representa por las ecuaciones clásicas de la mecánica (Ley de Newton) y son desarrollados por la parametrización de datos experimentales y cálculos complejos de la química cuántica. Los campos de fuerza usados para describir las moléculas utilizan una combinación de coordenadas internas y términos como distancias de enlace, ángulo de enlace, torsiones, etc.

$$E = E_{\text{valencia}} + E_{\text{entrecruzamiento}} + E_{\text{no enlace}} \quad \text{Ec. 2-9}$$

$$E_{\text{valencia}} = E_{\text{tensión}} + E_{\text{ángulo de enlace o flexión}} + E_{\text{torsión}} + E_{\text{interacciones fuera del plano}}$$

$E_{\text{entrecruzamiento}}$ tiene en cuenta las distorsiones causadas por átomos vecinos: tensión-flexión, tensión-torsión, flexión-torsión, flexión-flexión.

$$E_{\text{no-enlace}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{puentes de hidrógeno}}$$

El programa da la opción de elegir entre estos campos de fuerza:

- ♦ *Universal* [115-117], es el método más sencillo, el cual se puede utilizar para un amplio intervalo de átomos. Está basado en elementos,

hibridaciones y conectividades. Se puede aplicar con grupos principales, con moléculas orgánicas y con metales complejos.

- ◆ **COMPASS [118]**, la expresión de energía es más compleja que para el método Universal, se puede utilizar en un amplio intervalo de moléculas orgánicas con: H, C, N, O, S, P, halógenos; pequeñas moléculas inorgánicas: como metales, metales-óxidos; polímeros y zeolitas. Se utiliza para predecir estructuras moleculares, frecuencias de vibración, momentos bipolares y energías de celda.
- ◆ **Dreiding**, los parámetros que utiliza están basados en las reglas de hibridación más que en la específica combinación de átomos, por lo que no es muy preciso para calcular geometría y enlaces intermoleculares. Se puede utilizar para calcular la energía de los principales grupos de moléculas inorgánicas, biológicas y orgánicas. Este método no es recomendable para los objetivos de este trabajo.

Finalmente los campos de fuerza empleados en este trabajo fueron el Universal y el COMPASS, pero a pesar de que este último método es más prometedor al ser más evolucionado y describir mejor los materiales microporosos como las zeolitas, se obtienen estructuras muy distorsionadas y con una alta energía comparada con las obtenidas por el método Universal. Se cree que esta mala descripción es debida a que su mayor complejidad no se ha orientado al desarrollado de la descripción de cationes como el Zr, Sn y Ti en un entorno octaédrico. Sin embargo, el método Universal por ser un método más sencillo es menos específico, y permite una descripción mejor.

2.3.2.2.1.2 Minimización de la energía

La minimización de la energía, trata de encontrar los valores de los parámetros (posiciones de los átomos, distancias de enlace, ángulos de enlace...) que hacen que la función de la energía elegida en el apartado anterior tenga un valor mínimo, es decir, que su primera derivada sea cero y su segunda un valor positivo. La eficacia de un método de optimización depende del tiempo necesario para evaluar la energía y el número de iteraciones para converger en el mínimo, por lo que se utilizó el algoritmo "smart" el cual es la combinación de varios algoritmos (descenso de máxima pendiente, gradiente conjugado y el método de Newton-Rapshon) según se esté lejos o cerca del mínimo.

Estos algoritmos, permiten refinar la geometría de una estructura hasta satisfacer los criterios de convergencia (en todos los casos la tolerancia definida fue para la energía= 6.10^{-8} kcal/mol y para la fuerza= 10^{-5} kcal/(mol Å)), y se hace mediante una iteración en la que las coordenadas de los átomos se están ajustando hasta que la energía alcanza su mínimo valor.

2.3.2.2.1.3 Otros factores

De esta manera ya se han analizado los campos de fuerza posibles para calcular la función de la energía y el algoritmo aplicado para obtener la estructura con un mínimo de energía. Además hay otros factores que se deben indicar en el programa:

- ◆ Para determinar las interacciones electrostáticas es necesario indicar el método por el cual se calculan las cargas de los átomos. El único método disponible cuando están presentes átomos como el K, Si o Zr es el Q_{eq} (método de equilibrio de cargas). La base de este cálculo es el equilibrio de potenciales electrostáticos con respecto a la distribución local de la carga. Carga inicial: la carga de los átomos inicial, convergencia: 5.10^{-5} e, n° máximo de interacciones: 500 y set de parámetros: Q_{eq} -charged 1.1 (método que más se ajusta a los átomos de la estructura).
- ◆ Se necesita especificar el método utilizado para calcular la energía de van der Waals y la energía electrostática para el termino de $E_{no-enlace}$ de potencial de energía. Para ambas contribuciones se escogió el método Ewald, bueno para los sistemas cristalinos (convergencia: 10^{-5} kcal/mol).

En resumen, una vez introducidas las posiciones de los átomos del modelo escogido en la celda refinada previamente por Pawley, se llevo a cabo el cálculo de optimización de la energía especificando todas las condiciones señaladas anteriormente. Se realizaron sucesivas optimizaciones hasta conseguir dos estructuras iguales, es decir, que tuvieran la misma energía y los átomos tuvieran la misma carga. De esta manera se obtiene la estructura que será refinada por el método Rietveld.

2.3.2.2.2 Refinamiento Rietveld

En el refinamiento Rietveld se vuelven a ajustar los parámetros estructurales (a, b, c), instrumentales (N_A , N_B , U, V, W, T_0 , T_1 , T_2) y de la muestra (L_a , L_b , L_c , ϵ_a , ϵ_b ,

ϵ_c), que fueron definidos para el refinamiento Pawley con el mismo objetivo: optimizar estos parámetros para obtener un difractograma simulado semejante al experimental, la diferencia entre ambos difractogramas viene reflejada también por la medida de similaridad (R_{wp}). Como valores de partida de estos parámetros se toman los obtenidos en el refinamiento Pawley, y el protocolo para llevar a cabo el refinamiento es el descrito en el apdo. 2.3.2.1.3.4 para el refinamiento Pawley. Sin embargo en el refinamiento Rietveld, dentro de los factores estructurales aparecen nuevos parámetros como son las coordenadas de los átomos de la estructura. Este refinamiento se lleva a cabo desde la opción “Powder refinement” del módulo Reflex del software Ms-Modeling.

Cuando se optimiza la posición de los átomos es importante conocer cuantos grados de libertad presentan los átomos. Para sistemas periódicos hay un máximo de seis grados de libertad asociados con todos los parámetros de celda, dando un total de $3N+6$ parámetros, siendo N el número de átomos. Este número de variables es reducido por las condiciones de simetría:

- ◆ Dentro de una celda unidad solo los átomos con asimetría (dominio fundamental) son considerados como variables, el resto se crea a partir de estos átomos por las operaciones de simetría que vienen asociadas al grupo de simetría.
- ◆ Alguno de estos átomos con asimetría están localizados en elementos de simetría como un eje o un plano. Para conservar este elemento de simetría, este átomo solo se puede mover en ese eje o en ese plano.

Para refinar las posiciones, ángulos y longitudes de enlace de los átomos se definen “los grupos de movimiento individual” con lo que se consigue variar los grados de libertad. Si no hay restricciones, los grados de libertad para cada grupo de movimiento serán 6: tres rotaciones y tres traslaciones. Los grupos de movimiento se caracterizan por:

- ◆ Ser unidades rígidas independientes a los que se permite movimientos de traslación y rotación como un todo.
- ◆ Los átomos que no están incluidos en un grupo de movimiento se considera que están fijos.

- ◆ De esta manera, además de las posiciones de los átomos se pueden refinar los ángulos y distancias del enlace. Por ejemplo, si se desea determinar la distancia y ángulo entre dos fragmentos de moléculas se puede definir ambos fragmentos como dos grupos de movimiento individual.

2.3.2.2.1 Protocolo para el Refinamiento Rietveld

- ◆ Primero se refinarán los parámetros de celda, instrumentales y de la muestra, como se indicó al describir el refinamiento Pawley.
- ◆ Después se pasa a refinar el grupo de movimiento elegido.
- ◆ Se calcula la energía de la nueva estructura. Si la energía de la estructura aumenta considerablemente, esta se desecha, volviendo a refinar otro grupo de movimiento parecido al anterior pero con más restricciones, o un grupo formado por otros átomos. Si la energía de la estructura es aceptable, se toma como buena la nueva posición de los átomos.
- ◆ Se refina de nuevo los parámetros de celda, instrumentales y de la muestra.
- ◆ Se vuelve a refinar otro grupo de movimiento.

Este proceso se repite hasta haber refinado todas las posiciones de los átomos, alcanzando una estructura con un valor de similaridad y energía aceptable. El orden de descripción de los grupos de movimientos no se ha escogido al azar, sino que se probaron diferentes órdenes de definir estos grupos de movimiento, alcanzando el mejor compromiso del valor de R_{wp} y el valor de la energía de la estructura cuando se definen primero los grupos de movimiento con más restricciones, es decir, con más números de átomos (a excepción del K^+ y del oxígeno de agua que son átomos que no forman parte de la estructura covalente de la umbita). Posteriormente se refinan los grupos con menos restricciones, ya que si no se hace así se puede llegar a estructuras muy distorsionadas con alta energía. Así pues la forma de seleccionar y ordenar los grupos de movimiento es clave, adquiriendo mayor importancia cuanto más difiera la estructura inicial escogida de la experimental. Todo esto se explicará más extensamente en el capítulo 3.3.2.2.

SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA

3

3.1. INTRODUCCIÓN

3.2. CARACTERIZACIÓN DE UMBITAS ISOMORFAS

3.2.1. Difracción de rayos X

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

3.2.3. Análisis termogravimétrico

3.2.4. Adsorción de NH_3

3.3. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

3.3.1. Determinación del volumen de celda

3.3.1.1. Indexado de la muestra

3.3.1.2. Refinamiento Pawley

3.3.2. Determinación de las posiciones de los átomos

3.3.2.1. Determinación de un modelo inicial de estructura

3.3.2.2. Refinamiento Rietveld

3.3.3. Simulación de adsorción

5 μm



3. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA

3.1 INTRODUCCIÓN

En el año 1997 aparecieron los primeros artículos donde se sintetizaban materiales con estructura tipo umbita, como la Ti-umb (AM-2), descrita por Lin y cols. [33], y la umbita de Zr, sintetizada por Poojary y cols. [105]. En la última década se han logrado sintetizar nuevos materiales con distinta composición química pero manteniendo esta estructura: $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ [50, 51, 105, 119], $K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$ [56, 102, 103], $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ [33, 35, 80, 81, 120], $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$ ($V = 1053,3 \text{ \AA}^3$) [121], también sustituciones isomórficas por V y su incorporación tanto en coordinación octaédrica como tetraédrica [73], mezclas intermedias como $K_2Sn_{0,25}Zr_{0,75}Si_3O_9 \cdot H_2O$ [103], $K_2Zr_{1,31}Ti_{0,69}Si_3O_9 \cdot H_2O$, $K_2Zr_{0,67}Ti_{1,33}Si_3O_9 \cdot H_2O$ [50] y sus correspondientes intercambios iónico.

En la Tabla 3-1 se observan diferentes condiciones de síntesis para un mismo material tipo umbita. El tiempo de síntesis oscila entre 1-10 días, la temperatura varía entre 180 y 230 °C, y la fuente de reactivo puede ser $TiCl_4$ o $TiCl_3$ para la síntesis Ti-umb, $ZrCl_4$, $Zr(OC_3H_7)$ o $ZrOCl_2$ para Zr-umb, y, $SnCl_4$ para Sn-umb. En este trabajo se emplearon una de las condiciones más suaves de síntesis con 2 días a 200 °C, un gel bastante diluido y como precursores $TiCl_3$, $ZrOCl_2$ y $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ para sintetizar Ti-umb, Zr-umb y Sn-umb, respectivamente. En esta tabla también se muestra el valor del volumen de celda, observándose que aumenta al sustituir el Ti por el Zr o Sn, debido a que el Ti (0,68 Å) es más pequeño que los Zr (0,8 Å) y Sn (0,71 Å). Lin y cols. [50] también encontraron valores de volumen de celda de la umbita de Ti parcialmente sustituida por Zr ($Zr/Ti = 1,9$ y $0,5$) y, como cabría esperar, estos fueron intermedios a los calculados para las umbitas puras de Ti y Zr. Los valores del volumen de celda para un mismo material son muy parecidos entre sí, la máxima diferencia se encuentra para la Ti-umb cuando se sintetiza con diferentes fuentes de Ti: $TiCl_4$ y $TiCl_3$. También se ha publicado que al realizar una sustitución isomorfa no solo cambia el volumen de celda sino que además se modifica el tamaño de poro cambiando la capacidad de intercambio iónico del material. Por ejemplo, el AM-2 con alta relación Zr/Ti tiene poros de diámetro mayor y prefiere cationes como Rb^+ y Cs^+ , mientras que la umbita de Ti prefiere cationes K^+ [122]. Así que al cambiar el catión situado en el centro del octaedro se modifica el volumen de celda, su capacidad de intercambio iónico y además su estabilidad térmica [80, 103, 122]. En la

Tabla 3-1. Resumen de las condiciones de síntesis empleadas por distintos autores, los volúmenes de celda, la cantidad de agua perdida en peso y temperatura de colapso para Ti-umb, Zr-umb y Sn-umb

<i>Material</i>	<i>Composición</i>	<i>Fuente de Ti, Zr o Sn</i>	<i>Cond. de síntesis</i>	<i>V. Celda (Å³)</i>	<i>T^a COLAPSO (°C)</i>	<i>%H₂O eliminada</i>	<i>Autores</i>
K₂TiSi₃O₉.H₂O	6,1K ₂ O:4SiO ₂ :1TiO ₂ :120H ₂ O	TiCl ₃	4d 230°C	922,2	↑ 550	5 (30-300°C)	Lin y cols. [33]
K₂TiSi₃O₉.H₂O	28,2K ₂ O:6SiO ₂ :1TiO ₂ :450H ₂ O	TiCl ₃	10d 200°C	---	----	----	Döbelin y cols. [81]
K₂TiSi₃O₉.H₂O	17,8K ₂ O:3SiO ₂ :1TiO ₂ :650H ₂ O	TiCl ₃	4d 215°C	920,7	----	----	Zou y cols. [120]
K₂TiSi₃O₉.H₂O	5,46K ₂ O:3SiO ₂ :1TiO ₂ :560H ₂ O	TiCl ₃	2d 200°C	908	↓ 700	6,1 (30-700°C)	Este trabajo**
K₂TiSi₃O₉.H₂O	9K ₂ O:10SiO ₂ :1TiO ₂ :675H ₂ O	TiCl ₄	20h 200°C	----	----	6,5 (28-600°C)	Mihailova y cols. [34]
K₂TiSi₃O₉.H₂O	9K ₂ O:10SiO ₂ :1TiO ₂ :675H ₂ O	TiCl ₄	20h 190°C	915,07	630	7,29 (25-450°C)	Valtchev y cols. [80]
K₂TiSi₃O₉.H₂O	16,8K ₂ O:9,9SiO ₂ :1TiO ₂ :795H ₂ O	TiCl ₄	1d 230°C	915,7	----	5,1 (30-700°C)	Ferdov y cols. [73]
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	-----*	Zr(OC ₃ H ₇)	5d 180°C	987,0	----	----	Poojary y cols. [105]
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	6,3K ₂ O:4,1SiO ₂ :1ZrO ₂ :109H ₂ O	ZrCl ₄	7d 230°C	985,0	↑ 550	5,1 (30-500°C)	Lin y cols. [50]
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	6,3K ₂ O:4,1SiO ₂ :1ZrO ₂ :109H ₂ O	ZrCl ₄	7d 230°C	----	850	----	Ferreira y cols. [52]
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	10K ₂ O:3,5SiO ₂ :1ZrO ₂ :311H ₂ O	ZrOCl ₂	2d 200°C	985**	↑ 700	4,4 (30-700°C)	Este trabajo**
K₂SnSi₃O₉.H₂O	-----*	SnCl ₄	12 d 190°C	946,5	----	----	Pertierra y cols. [103]
K₂SnSi₃O₉.H₂O	4,8K ₂ O:3,54SiO ₂ :1SnO ₂ :64H ₂ O	SnCl ₄ .5H ₂ O	3d 230°C	949,1	----	5,3 (30-600°C)	Lin y cols. [56]
K₂SnSi₃O₉.H₂O	5,46K ₂ O:3SiO ₂ :1SnO ₂ :560H ₂ O	SnCl ₄ .5H ₂ O	2d 200°C	941**	≈ 700	4,6 (30-700°C)	Este trabajo**

* Imposible calcular la composición a partir de los datos publicados en los artículos correspondientes.

** Corresponde a los resultados encontrados en este trabajo y que se mostrarán a continuación.

Tabla 3-1 también se muestra el porcentaje de agua perdida en un intervalo de temperaturas. Destacan los valores publicados por Lin y cols. [50] sin apenas diferencia entre la Zr-umb y Ti-umb. Por otra parte Valtchev y cols. [80] encontraron un valor que supera en un 1,29 % de pérdida en peso al valor dado por Lin y cols. [33] para Ti-umb. Ti-umb y Zr-umb han sido más estudiadas que la Sn-umb. En esta tabla también se muestra la temperatura de colapso o de pérdida total de la cristalinidad de las distintas umbitas.

Hay autores que al aumentar la temperatura no reportan una pérdida de la estructura sino un cambio de fase. Por ejemplo, Bortun y cols. [35] encontraron un cambio de fase para la umbita de Ti, que a 600 °C pasa a otra fase cristalina con estructura tipo wadeita aunque este cambio no ha sido publicado por más autores. También la $K_2ZrGe_3O_9 \cdot H_2O$ tiene una transformación alrededor de 700 °C a wadeita [121], y en la umbita de circonio esta transformación se lleva a cabo entre 950 y 1150 °C [52]. Döbelin y cols. [123] también observaron que la deshidratación de la umbita conlleva un cambio reversible del sistema cristalino, de ortorrómbico (hidratada) a monoclinico (deshidratada).

En este capítulo se describe la caracterización de las muestras de umbita de circonio ($K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$), umbita de estaño ($K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$) y umbita de titanio ($K_2TiSi_3 \cdot H_2O$) mediante las técnicas de XRD, SEM, análisis termogravimétrico y adsorción de NH_3 . También se obtendrán sus estructuras, observando que estas sustituciones provocan cambios en las posiciones de los átomos y en el volumen de celda necesarios para estabilizar una nueva estructura con nuevas interacciones entre el catión intercambiado y su entorno, pero que aún así conservan el mismo sistema cristalino (ortorrómbico) y el mismo grupo espacial ($P2_12_12_1$), siendo por lo tanto estructuras isomorfas.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE UMBITA ISOMORFAS

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 3-1a muestra los difractogramas teóricos de los tres isomorfos de umbita calculados por el programa Powdercell al representar las estructuras obtenidas del refinamiento llevado a cabo en este capítulo. En esta figura se observan pequeñas variaciones entre los difractogramas: existe un desplazamiento hacia la derecha de todas las reflexiones para el Sn-umb y Ti-umb con respecto a la Zr-umb,

siendo mayor este desplazamiento para la Ti-umb, lo que sugiere, como se demostrará en el apdo. 3.3.2.2, que el volumen de celda disminuye según: Zr-umb>Sn-umb>Ti-umb. También existen diferencias en las intensidades relativas, incluso aparecen (*) y desaparecen picos (-) con respecto a la Zr-umb, lo que indica variaciones en las posiciones de los átomos.

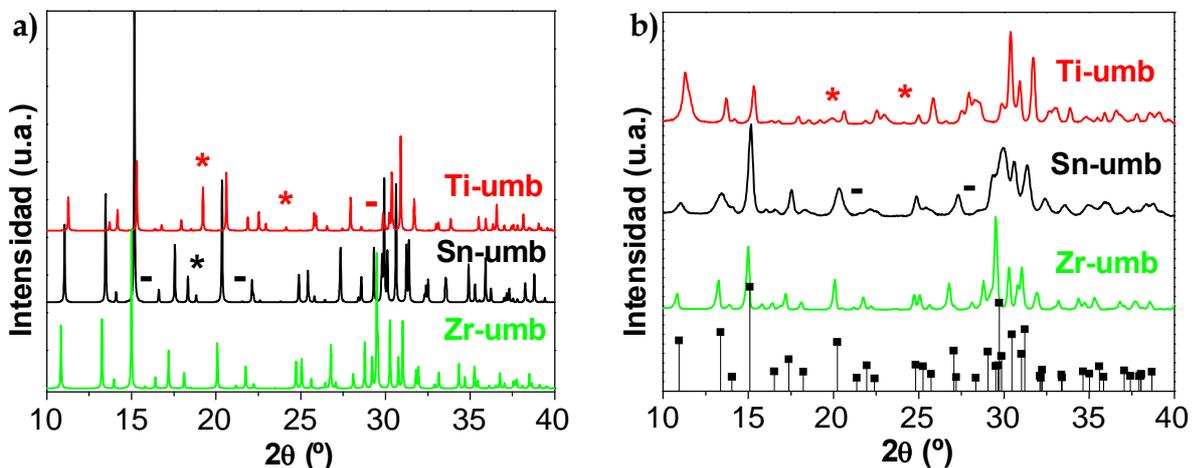


Figura 3-1. Difracción de rayos X de las muestras isomorfas de la umbita: a) difractogramas teóricos; b) difractogramas experimentales. (*), aparición del pico y (-), desaparición del pico con respecto al difractograma de Zr-umb.

La Figura 3-1b muestra los difractogramas experimentales de rayos X y el patrón del mineral umbita de Zr ($K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$) obtenidos por Ilyushin [124], observando que los picos de los difractogramas experimentales corresponden a las reflexiones del patrón dando idea de la pureza de las muestras y concluyendo que se puede llevar a cabo las síntesis de este tipo de materiales en tiempos cortos (2 días) y en condiciones diluidas. También se puede observar el desplazamiento hacia la derecha y los cambios de intensidad observados en los difractogramas teóricos aunque al tratarse de muestras de polvo policristalino con diferentes orientaciones hay un ensanchamiento de los picos con respecto al teórico dificultando la detección de estas apariciones y desapariciones a simple vista. En el apdo. 3.3.2.2 se mostraran estas apariciones y desapariciones más detenidamente como resultado del empleo del programa Ms-Modeling. La anchura del difractograma da información del tamaño de grano, siendo menor cuanto mayor es la anchura del pico por lo tanto se puede concluir que Sn-umb son cristales más pequeños que el resto de sus isomorfos.

Estos difractogramas serán los utilizados más tarde para determinar la estructura de estos materiales.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

◆ *Umbita de Zr*

En la Figura 3-2a se puede ver el cristal básico de la Zr-umb con forma de romboedro cuyas dimensiones de las diagonales del rombo son aproximadamente $7 \times 12 \mu\text{m}$ y un espesor del orden de $1 \mu\text{m}$. Estos cristales se agrupan y se van plegando (Figura 3-2b) para dar formaciones de cristales como las observadas en la Figura 3-2c. También existen cristales cuyo crecimiento ha sido menor dando lugar a cristales de aproximadamente $2,3 \times 3 \mu\text{m}$ (Figura 3-2d). Los cristales romboédricos son similares a los presentados por Lin y cols. [50].

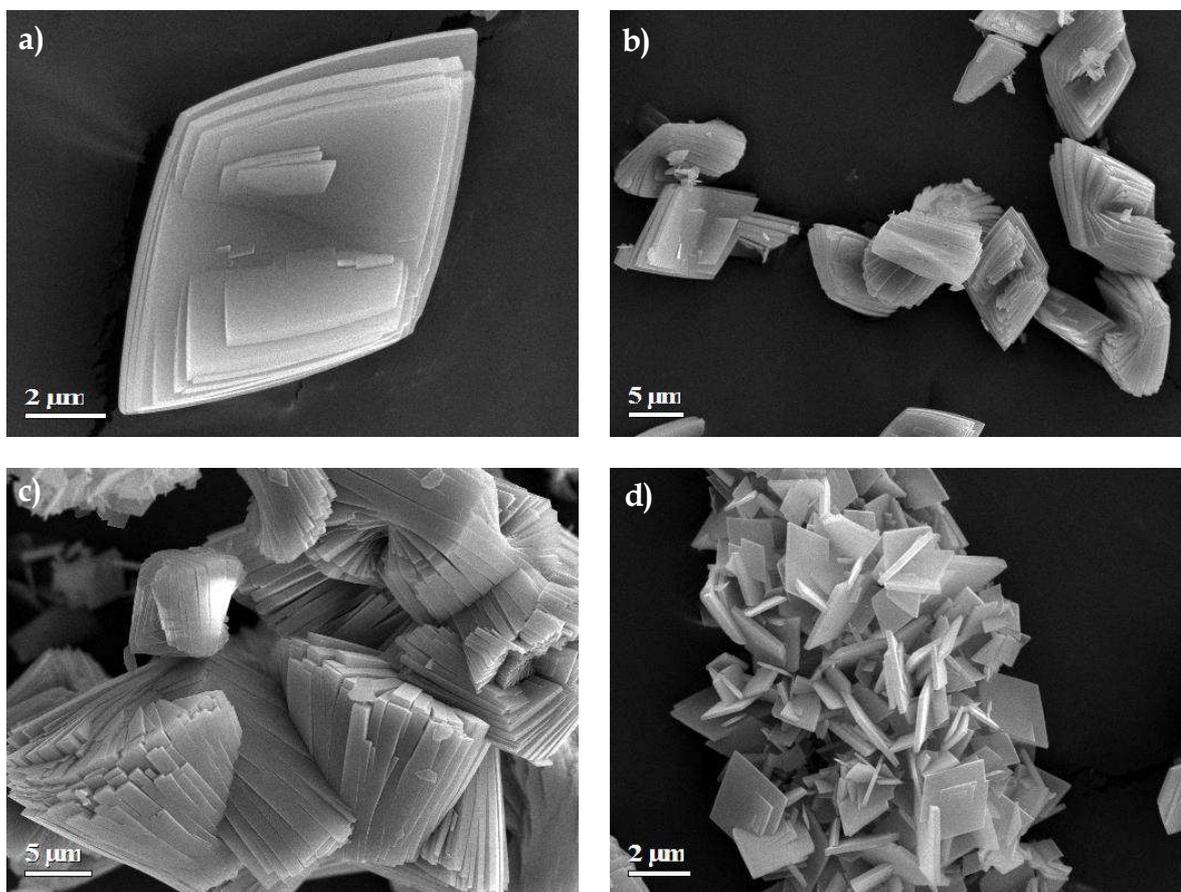


Figura 3-2. Imágenes de SEM para Zr-umb.

◆ *Umbita de Sn*

En la Sn-umb (Figura 3-3a) se pueden observar dos tipos de morfología: unos cristales con forma casi esférica cuyo radio es $1,1-1,3 \mu\text{m}$ (Figura 3-3b), y, por otra parte, agrupaciones de cristales con forma de filamentos, cuyo tamaño puede variar considerablemente desde $1,1 \times 2,9 \mu\text{m}$ (Figura 3-3a)) hasta $9 \times 9,2 \mu\text{m}$ (Figura 3-3d) aunque predominando los cristales de menor tamaño.

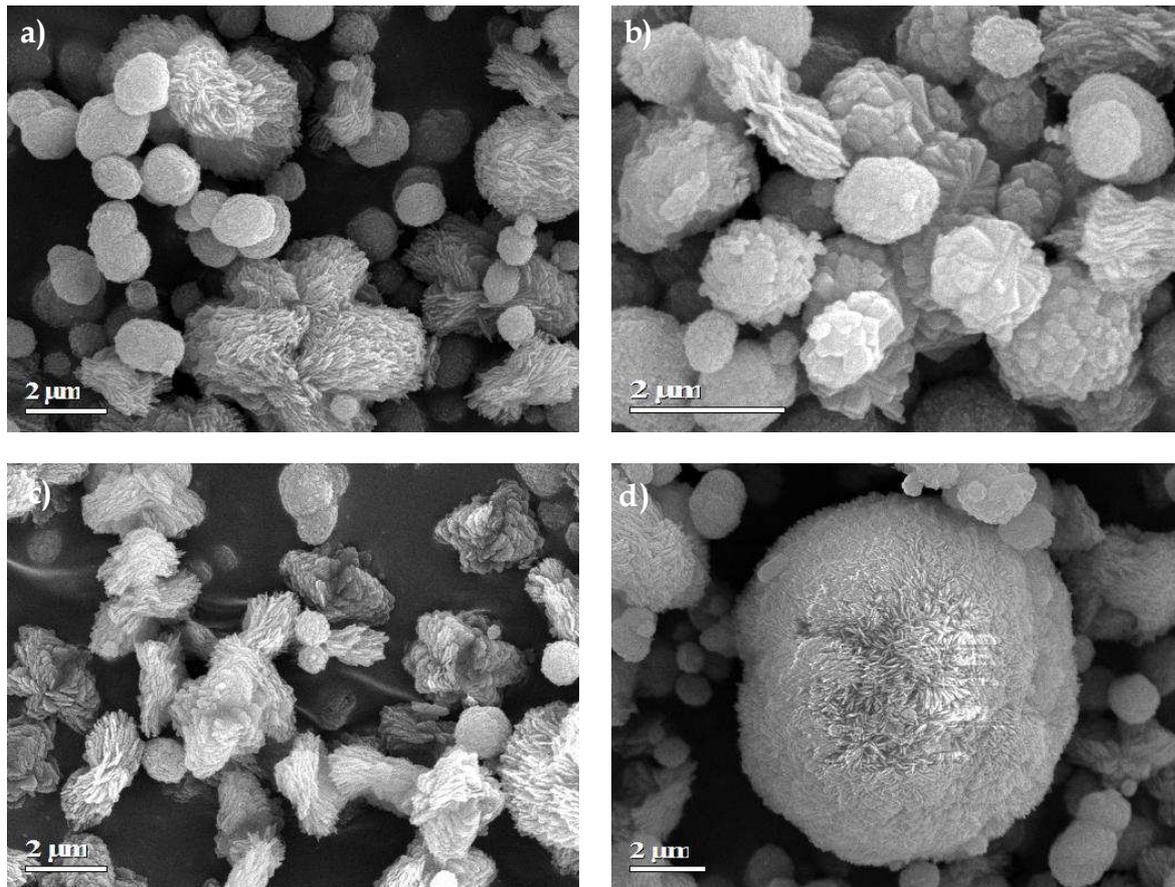


Figura 3-3. Imágenes de SEM de Sn-umb.

◆ *Umbita de Ti*

La Ti-umb es más uniforme que el resto de sus isomorfos, presentando agrupaciones de cristales prismáticos como los mostrados en la Figura 3-4, cuyo tamaño es de 12x19 μm aproximadamente. Los cristales aquí mostrados guardan similitud con los publicados por Valtchev y cols. [80], sin embargo la umbita de Ti pueden presentar otras formas como por ejemplo de cristales monoprismáticos [33, 73].

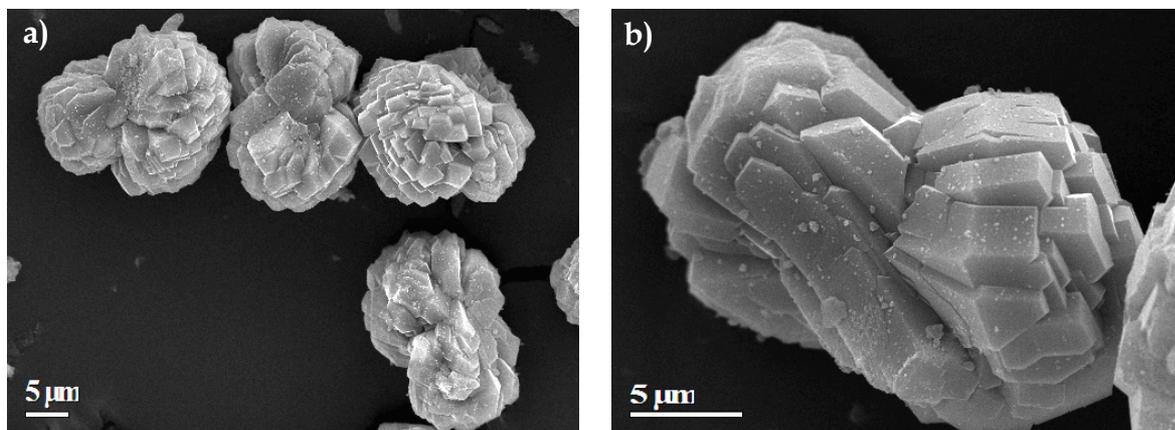


Figura 3-4. Imágenes de SEM para Ti-umb.

Estos materiales a pesar de ser isomorfos, y por lo tanto presentar la misma estructura, tienen distinta morfología. Las diferencias morfológicas entre la Zr-umb y la Ti-umb ya las habían observado Lin y cols. [50]. Estos mismos autores constataron el mismo comportamiento en la AV-13 ($\text{Na}_{2,23}\text{SnSi}_3\text{O}_9\text{Cl}_{0,26}\cdot\text{H}_2\text{O}$), donde al sustituir el Sn por el Zr se mantenía la estructura pero su hábito de crecimiento cambiaba de esferas a cubos [57]. Incluso manteniendo la composición también se pueden observar variaciones en la forma de los cristales; por ejemplo, Yilmaz y cols. [19] encontraron como la morfología del ETS-4 puede variar únicamente al ser sintetizada a diferentes pH. Pavel y cols. [125] observaron diferentes formas del titanosilicato ETS-10 dependiendo de los reactivos empleados durante la síntesis. Sebastián y cols. [97] recientemente han publicado la dependencia del soporte (alúmina o TiO_2) en la morfología de la Ti-umb.

Las imágenes de SEM corroboran lo observado por la difracción de rayos X: la cristalinidad de la muestra y el menor tamaño de los cristales de la Sn-umb (picos más anchos, Figura 3-1b) con respecto a los otros isomorfos.

3.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Mediante esta técnica se determinó en los tres isomorfos su contenido en agua y combinada con XRD su estabilidad térmica.

◆ *Contenido en agua*

El análisis termogravimétrico se realizó con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ y un flujo de N_2 de $10\text{ mL(STP)}/\text{min}$. En las Figura 3-5a-b se muestran el porcentaje de pérdida en peso y la derivada de la pérdida de peso (DTG) para las umbitas de Zr, Sn y Ti. En todos los casos se observan dos picos los cuales se asocian a dos tipos de agua: agua débilmente adsorbida ó fisisorbida (baja temperatura) y agua más fuertemente o químicamente adsorbida (alta temperatura). En las curvas DTG (Figura 3-5b) también se observan diferencias en la forma y en la posición de los picos. Estos se atribuirían a una diferente interacción entre el agua y la estructura: siendo algo más fuerte para la Ti-umb, donde el pico es más estrecho y está desplazado hacia la derecha, debido posiblemente al mayor tamaño de sus cristales que ralentiza la difusión, y a la homogeneidad del tamaño de los cristales, que provoca la pérdida de agua en un intervalo más estrecho de temperatura.

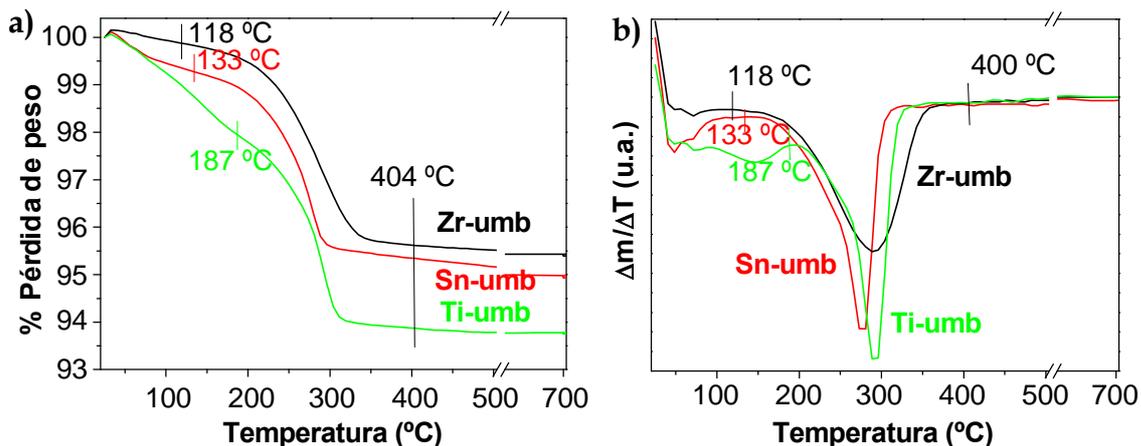


Figura 3-5. a) TGA y b) DTG de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb.

Los porcentajes de agua y las moléculas perdidas de agua por mol de umbita en base seca de cada intervalo se muestran en la Tabla 3-2 (fila a). Para calcular las moléculas de agua se han necesitado dos datos: los gramos de umbita seca por cada 100 g de muestra húmeda (obtenidos a partir de los datos del % de pérdida de agua total) y el % de pérdida de agua en cada etapa para esos gramos de umbita en base seca. De esta manera se pueden determinar las moléculas de agua perdidas en cada etapa ($\% \text{ de pérdida} / 18$) por mol de umbita en base seca $((100 - \% \text{ pérdida total}) / P_m \text{ umbita})$. Así se ha normalizado los datos de % de pérdida de agua en función de los diferentes pesos, siendo más adecuado para su comparación.

Tabla 3-2. Pérdidas en porcentaje en peso y en moléculas de agua por mol de umbita en base seca: a) en un primer TGA hasta 700°C, b) en un segundo TGA hasta 700°C después de someter la muestra a una etapa de rehidratación a temperatura ambiente

	1 ^{er} Pérdida		2 ^a Pérdida		Total		
	%	Moléculas	%	Moléculas	%	Moléculas	
100% Zr	a	0,1	0,03	4,3	1,0	4,4	1,0
	b	1,5	0,3	3,3	0,8	4,8	1,1
100% Sn	a	0,7	0,1	3,9	1,0	4,6	1,1
	b	0,5	0,1	3,5	0,9	4,0	1
100% Ti	a	2,1	0,4	4,1	0,9	6,2	1,3
	b	0	0	0	0	0	0

La Ti-umb es la que adsorbe mayor cantidad de agua débilmente adsorbida (2,1 %) y necesita un intervalo más amplio de temperaturas para la desorción (25-187 °C), en comparación con Sn-umb (0,7 %, 25-133 °C) y con Zr-umb (0,1 %, 25-118 °C). En cuanto al agua fuertemente adsorbida, el mayor porcentaje corresponde a la umbita de Zr (4,3 %), después la Ti-umb (4,1 %) y por último la Sn-umb (3,9 %), en todos los casos deja de haber pérdidas de peso a 400 °C. El número de moléculas de agua aumenta según el orden $Zr-umb < Sn-umb < Ti-umb$, este mismo orden se encuentra para las moléculas de agua por mol de umbita eliminadas a bajas temperaturas y su inverso para el agua más fuertemente adsorbida. La suma total de las moléculas de agua se aproxima a la cantidad de agua que existe en la formula ideal de la umbita. Todos estos valores están además en el intervalo de los valores bibliográficos: Lin y cols [33] obtuvo una pérdida de agua para la Ti-umb del 5 % mientras que Valtchev y cols. [80] encontró un valor superior del 7,29 %, el resultado presente en este trabajo se encuentra entre ambos valores. Lin y cols. también [50] publicaron una pérdida para la Zr-umb del 5,3 %, valor ligeramente superior al encontrado en este trabajo. Los materiales sintetizados aquí tienen la forma: $K_2ZrSi_3O_9 \cdot 1,0H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot 1,1H_2O$ y $K_2TiSi_3O_9 \cdot 1,3H_2O$.

◆ *Estabilidad térmica*

Las muestras deshidratadas a 700 °C del apartado anterior se dejaron durante unas 12 horas en contacto con la atmósfera ambiente y posteriormente fueron sometidas a otro análisis termogravimétrico en las mismas condiciones que el apartado anterior para estudiar la reversibilidad del agua perdida. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3-6a. En los DTG de Sn-umb y Zr-umb se pueden observar las pérdidas de dos tipos de agua asociados a los mismos intervalos de temperatura observados en el primer calentamiento, mientras que el DTG de la Ti-umb no muestra pérdidas de peso. Se puede concluir que hay reversibilidad del agua débilmente adsorbida y del agua más fuertemente adsorbida casi en su totalidad para la Sn-umb y Zr-umb pero no para la umbita de Ti donde el agua es totalmente irreversible. En la umbita de Ti (no mostrado) el agua es parcialmente reversible si se calienta a 400 °C, si existe un calentamiento a 620 °C solo hay recuperación parcial del agua perdida en el segundo pico.

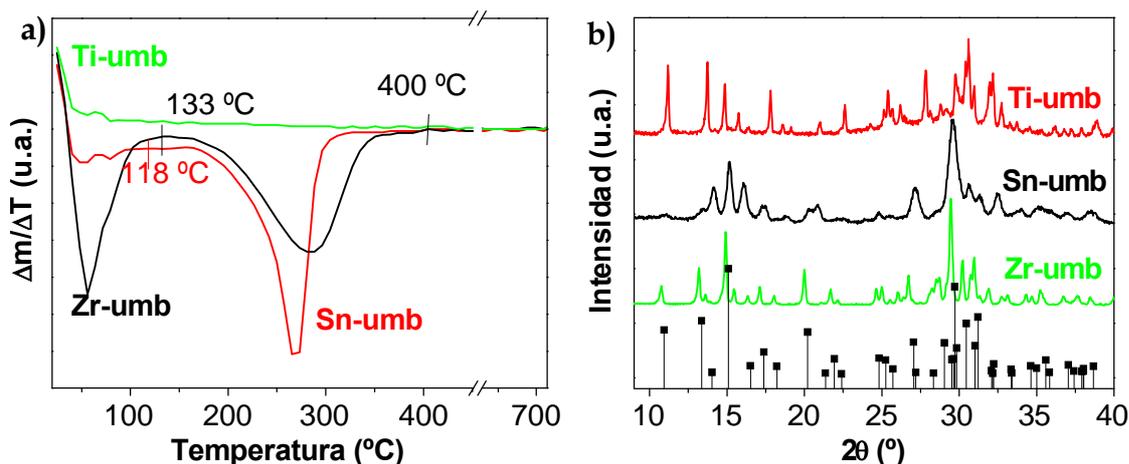


Figura 3-6. a) DTG de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb y b) difracción de rayos X. En ambos casos después de un TGA hasta 700 °C y rehidratadas a la atmósfera.

Si se observan los difractogramas de la muestras una vez calentadas a 700 °C (Figura 3-6b), existe un levantamiento de la línea base para la umbita de Ti dando muestras que la estructura se ha alterado, lo mismo que ocurre con el ETS-4 [23], sobre el que un aumento de temperatura produce desplazamientos y ensanchamientos en los picos del difractograma de rayos X, debidos a la distorsión de la estructura y a cambios en los parámetros de celda. También se observa un cambio de intensidades y un aumento del ruido en Sn-umb.

La Tabla 3-2 muestra los porcentajes y moléculas de agua perdidas en un primer (fila a) y segundo calentamiento a 700 °C (fila b) para su comparación. Cabe destacar que después de calentar a 700 °C, la pérdida del agua superficial para la Zr-umb es mayor que sin haberla calentado previamente. En la Sn-umb se recupera un 76 % de las moléculas débilmente adsorbidas perdidas en el primer calentamiento y se recupera un 77 % y un 88 % del agua fuertemente adsorbida para la Zr-umb y Sn-umb, respectivamente. Esta recuperación del agua junto con la difracción de rayos X parecen indicar la resistencia de estas muestras a altas temperaturas ($T=700\text{ °C}$). Sin embargo la Ti-umb es la más inestable de las muestras sintetizadas, con una menor reversibilidad del agua y la que a su vez posee la mayor cantidad de agua en su estructura. La alta estabilidad térmica encontrada para Zr-umb concuerda con las obtenidas por otros autores reflejadas en la Tabla 3-1. Sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo están en discordancia con los valores obtenidos por Valtchev y cols. [80] quienes encontraron una pérdida total de la cristalinidad de Ti-umb a la temperatura de 630 °C.

Por último, como buena parte de agua debería estar asociada a la hidratación de los cationes K^+ , cabe suponer que la pérdida de cristalinidad, y al mismo tiempo de capacidad de rehidratación, estaría asociada a la extracción de los potasios de posiciones cristalográficas definidas con espacio suficiente para albergar moléculas de agua.

3.2.4 ADSORCIÓN DE NH_3

La umbita posee canales muy pequeños (cerca de 0,3 nm) [126] que dificultan la adsorción de moléculas como el N_2 (0,36 nm) o CO_2 (0,33 nm), y que por tanto, imposibilitan el conocimiento de sus propiedades texturales. Lin y cols publicaron la adsorción de H_2O (0,26 nm) de estos materiales, siendo de 82 mg/g [33] pero subrayando que era un proceso muy lento. En este trabajo se escogió una molécula de tamaño similar al del agua, el NH_3 (0,26 nm), con la que se realizaron estudios de adsorción para conocer la influencia que ejerce la introducción de Zr, Sn o Ti en la estructura. Unos 400 mg de muestra se pretrataron a 350 °C durante 2 horas en flujo de N_2 para eliminar el agua de la muestra. Los experimentos de adsorción se realizaron a 50 °C haciendo pasar 200 mL(STP)/min de una mezcla de 1 % de NH_3 en He. La cantidad de NH_3 adsorbido se ha medido con un espectrómetro de masas (VG Prolab) como se indica en el apdo. 2.2.4 (pag. 33). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3-7.

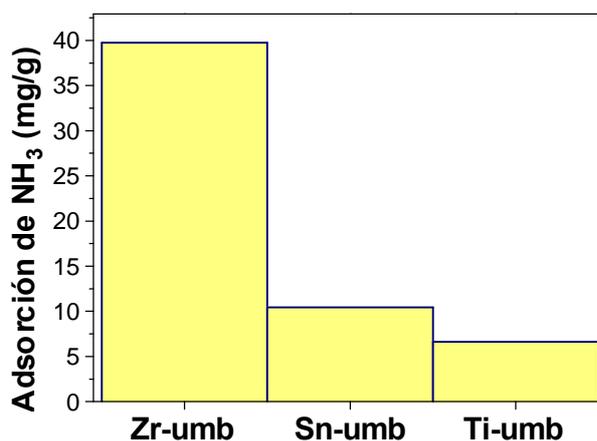


Figura 3-7. Adsorción de amoníaco en los tres isomorfos.

La cantidad de amoníaco adsorbida aumenta según: Ti-umb (7,1 mg/g) > Sn-umb (10,4 mg/g) > Zr-umb (40,7 mg/g). Estos valores concuerdan con los volúmenes de celda antes abordados. También se sintetizó un material equimolar de Sn-Zr siguiendo la receta publicada por Pertierra y cols. [102] el cual adsorbía 28,1 mg/g de

NH₃, valor que se encuentra entre los valores de adsorción para las umbita puras de Sn y Zr.

Como complemento, se realizó TPD (Temperature Programmed Desorption) a la muestra Zr-umb, que más NH₃ adsorbía en los experimentos anteriores, gracias a una colaboración con el “Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Process” en Patras (Grecia). En la Figura 3-8 se muestran los resultados del TPD de NH₃ donde se observa la presencia de dos picos, uno a una temperatura entre 60-90 °C y el otro a una temperatura entre 100-150 °C. La temperatura a la que se encuentra el máximo aumenta al incrementar la rampa de calentamiento. La curva TPD se ha ajustado asumiendo que la adsorción de NH₃ tiene lugar en dos sitios diferentes, encontrando que la entalpía de adsorción es 52,9 y 65,5 kJ/mol, respectivamente, para cada una de ellos [127, 128]. La existencia de dos picos con diferentes entalpías concuerda con las pérdidas de agua a diferentes temperaturas observadas en los análisis termogravimétricos, una asociada con agua débilmente adsorbida y otra con agua fuertemente adsorbida.

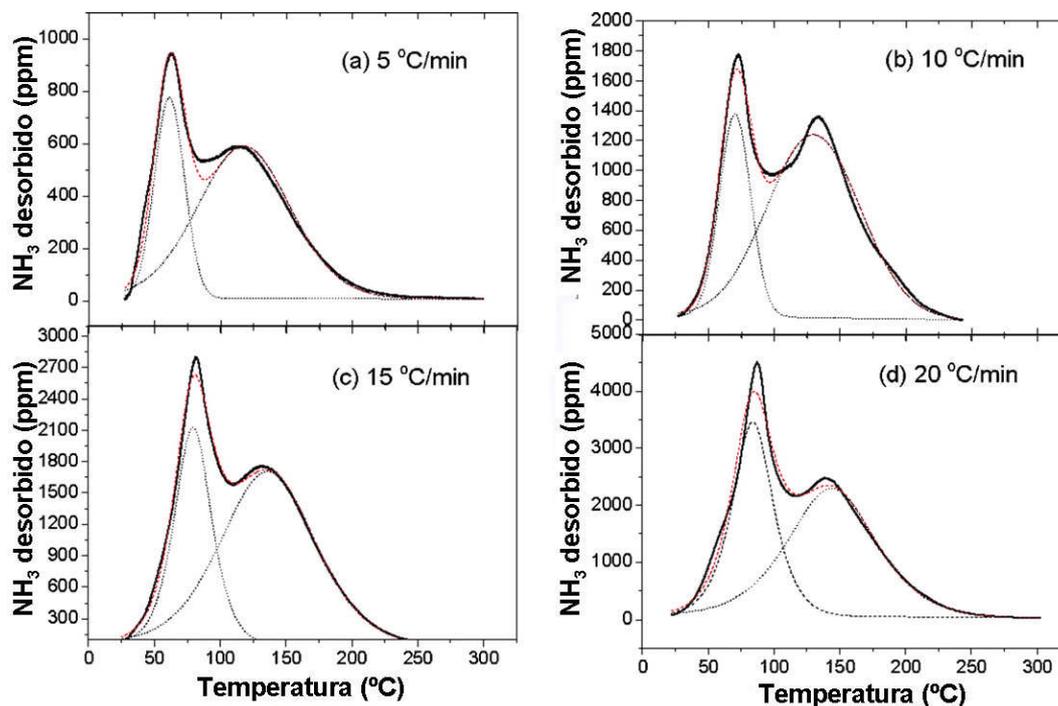


Figura 3-8. Experimentos de desorción de NH₃ a temperatura programada sobre Zr-umb con distintas rampas de calentamiento: 5, 10, 15 y 20 °C/min.

3.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

En este apartado se muestra la caracterización estructural por difracción de rayos X de Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb, y las variaciones que provoca la sustitución

del átomo de Zr por Sn o Ti en el volumen de celda, en las posiciones de los átomos, en el tamaño de los poros y en otros parámetros relacionados con la estructura.

3.3.1 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE CELDA

La determinación del volumen de celda se llevará a cabo como el procedimiento descrito en el apdo. 2.3.2.1 (pag. 38). Primero se determina los valores de θ de las reflexiones del difractograma experimental mediante los cuales se pueden hallar el d_{hkl} de cada pico que representa una familia de planos $\{hkl\}$. Después se lleva a cabo el indexado donde todas las familias de planos obtenidas se asocian con un sistema cristalino y unos parámetros de celda. El programa da varias opciones ordenadas según la figura de mérito, cuanto mayor es la figura de mérito mayor es la probabilidad de que la celda descrita por esa solución sea la correcta. Una vez obtenido el sistema cristalino y una primera aproximación de los parámetros de celda, estos valores deben ser refinados mediante el método de Pawley, con el cual también se determinará una primera aproximación de los parámetros instrumentales y de muestra.

3.3.1.1 *Indexado de la muestra*

El primer paso es detectar las reflexiones de los difractogramas ($2\theta=10-80^\circ$) que posteriormente serán indexadas. Para ello se especificó la mínima amplitud de los picos (5 %) y se usó el método de Savitsky-Golay identificando un número de picos diferente para cada una de las muestras siendo: 42 para Zr-umb, 35 para Sn-umb y 33 para Ti-umb. Es muy importante detectar correctamente los picos del difractograma, puesto que cada grupo espacial posee unos valores de índices de Miller permitidos que están en concordancia con la simetría de dicho grupo espacial y otros que no son tolerados. Es por eso que la presencia de ruido o impurezas puede dar lugar a identificar picos no presentes en el material a estudiar, o desplazamientos en los valores de θ de los picos detectados, pudiendo obtener valores de h, k, l que no pertenezcan al grupo espacial típico de la umbita. El análisis de las reflexiones presentes y ausentes (provocadas por ejes helicoidales, planos de deslizamiento) permite determinar tanto el tipo de celdilla como el número y naturaleza de los elementos de simetría espacial, lo que permite situar al cristal dentro de uno de los 230 grupos espaciales mediante el indexado de la muestra. Para indexar la muestra se utilizó el método ITO15, el cual encuentra sub-soluciones a partir de la información obtenida de los 20 primero picos detectados. Después con la mejor sub-solución

intenta indexar el resto de los picos, además este fue el método empleado por Poojary y cols [105] para indexar la Zr-umb. Este método solo está influenciado fuertemente por las impurezas cuando aparecen en los primeros picos, y ligeramente cuando aparece en los primeros 20 picos. El programa da una tabla con todos los parámetros de celda y sistemas cristalinos posibles ordenados según la figura de mérito (Figura 2-9-pag. 42). Los resultados escogidos son los que más se aproximan a los resultados publicados para la estructura de Zr-umb: un sistema cristalino ortorrómbico y parámetros de celda similares a: $a = 10,30 \text{ \AA}$; $b = 13,32 \text{ \AA}$ y $c = 7,19 \text{ \AA}$ [105]. Después el programa tiene la opción de dar un listado de posibles grupos espaciales; para escoger la solución correcta habría que llevar a cabo el refinamiento Pawley de todas las posibles soluciones, aquella que diera una medida de similitud más baja sería la elegida. En este trabajo se ha supuesto que el grupo espacial es el $P2_12_12_1$, encontrado para la umbita por un gran número de autores.

Tabla 3-3. Sistema cristalino, parámetros de la celda unidad y figura de mérito (FOM) obtenidos en la etapa del indexado

	Sistema cristalino	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	FOM
Zr-umb	Ortorrómbico	10,29	13,32	7,18	985	22,4
Sn-umb	Ortorrómbico	10,07	13,08	7,14	941	11,0
Ti-umb	Ortorrómbico	9,87	12,90	7,13	908	12,5

La disminución del tamaño de celda observada en la Tabla 3-3 está en concordancia con los resultados de la bibliografía (Tabla 3-1) y los resultados obtenidos anteriormente: desplazamientos a la derecha en los difractogramas experimentales de las muestras de Sn-umb y Ti-umb (una disminución del volumen de celda significa una disminución del espaciado que provoca un aumento de los valores de θ) y una mayor adsorción de NH_3 para la Zr-umb. La cantidad de NH_3 adsorbida está directamente relacionada con el volumen de celda, cuanto mayor es el volumen de celda mayor es la adsorción de NH_3 , como se ha visto antes.

3.3.1.2 Refinamiento Pawley

Para llevar a cabo el refinamiento Pawley, se necesita el difractograma de rayos X ya indexado, construir una celda unidad con los parámetros de celda, sistema cristalino y grupo espacial obtenidos durante el indexado, y unos primeros

valores de los parámetros instrumentales ($U, V, W, N_A, N_B, T_0, T_1, T_2, P_1, P_2, P_3, P_4$) y de la muestra ($L_a, L_b, L_c, \varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$) que son dados por defecto por el programa.

El refinamiento de los parámetros se realizó siguiendo el protocolo descrito en el apdo. 2.3.2.1.3.4 (pag. 47) hasta alcanzar el menor valor de similaridad, siendo bastante rápido conseguir un buen resultado para Zr-umb y Sn-umb y más costoso para Ti-umb. Para cada muestra se realizaron varios refinamientos Pawley obteniendo diferentes resultados. Esto asegura que el resultado elegido como solución (Tabla 3-4) es el que posee la medida de similaridad más baja posible. Los cambios llevados a cabo para realizar los distintos refinamientos Pawley en una muestra consisten en pequeñas variaciones en los diferentes parámetros (basados, por ejemplo, en datos obtenidos por un refinamiento previo o por valores de la bibliografía) o en el orden de refinamiento de los parámetros, aunque siempre cumpliendo el protocolo Pawley. Para una misma muestra a veces se puede observar como la combinación de parámetros instrumentales aparentemente diferentes dan lugar al mismo error o un ajuste muy parecido.

Tabla 3-4. Parámetros de la celda unidad y medida de similaridad (R_{wp}) obtenidos mediante el refinamiento Pawley

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)
Zr-umb	10,30	13,34	7,20	990	4,68
Sn-umb	10,08	13,11	7,14	944	4,70
Ti-umb	9,86	12,90	7,12	906	9,81

Comparando la Tabla 3-4 con la Tabla 3-3, se puede comprobar que la variación de los valores de celda obtenidos por el indexado y el refinamiento Pawley está comprendida entre 0 y 0,03 Å. Con este refinamiento se obtiene una primera aproximación de los parámetros de la muestra e instrumentales, y una nueva aproximación de los parámetros de la estructura que serán utilizados como valores iniciales en el refinamiento Rietveld.

3.3.2 DETERMINACIÓN DE LAS POSICIONES DE LOS ÁTOMOS

Para determinar la posición de los átomos se lleva a cabo el refinamiento Rietveld, este método consiste en refinar además de todos los parámetros

mencionados anteriormente, las posiciones de los átomos de una estructura próxima al material a refinar.

3.3.2.1 Determinación de un modelo inicial de estructura

Como modelo inicial de la Zr-umb se tomó el publicado por Poojary y cols. [105], y como modelo para Sn-umb y Ti-umb se utilizó la estructura resultante de sustituir el Zr por Sn y Ti, respectivamente.

A partir de estas tres estructuras, mediante el módulo de Forcite y especificando al programa las condiciones indicadas en el apdo. 2.3.2.2.1 (pag. 50) (la función de energía, algoritmo empleado para buscar el mínimo, método para calcular la carga de los átomos y las interacciones electrostáticas), se calculó las estructuras de menor energía, es decir, se optimizó la geometría de la estructura para alcanzar la configuración más estable posible manteniendo los mismos tipos de enlace y coordinación. Se utilizaron dos tipos de campos de fuerza: COMPASS y Universal (Tabla 3-5).

Tabla 3-5. Energía de las estructuras antes y después de realizar la optimización con ambos métodos: COMPASS y Universal

kcal/mol		Zr-umb	Sn-umb	Ti-umb
COMPASS	Inicial	-5014	-6877	-5494
	Final	-6071	-8324	-7030
Universal	Inicial	-5075	-6225	-6308
	Final	-5819	-6920	-7024

Los valores de energía presentados son desglosados por el programa en energía de valencia y en energía no enlazada, teniendo este último un gran peso en la energía global. Si se observan los valores de energía en la Tabla 3-5 se podría pensar que utilizar el campo de fuerza COMPASS es más aconsejable que el Universal. Sin embargo la estructura final optimizada mediante el método COMPASS se aleja mucho del modelo inicial, existiendo una gran distorsión de los ángulos y distancias de enlace (Figura 3-9), lo que repercutirá en tener más dificultad para obtener un difractograma simulado parecido al experimental. Por lo tanto se obtendrá una medida de similaridad bastante superior a la obtenida con el método Universal (Figura 3-9c), como se observará en el apdo. 3.3.2.2.

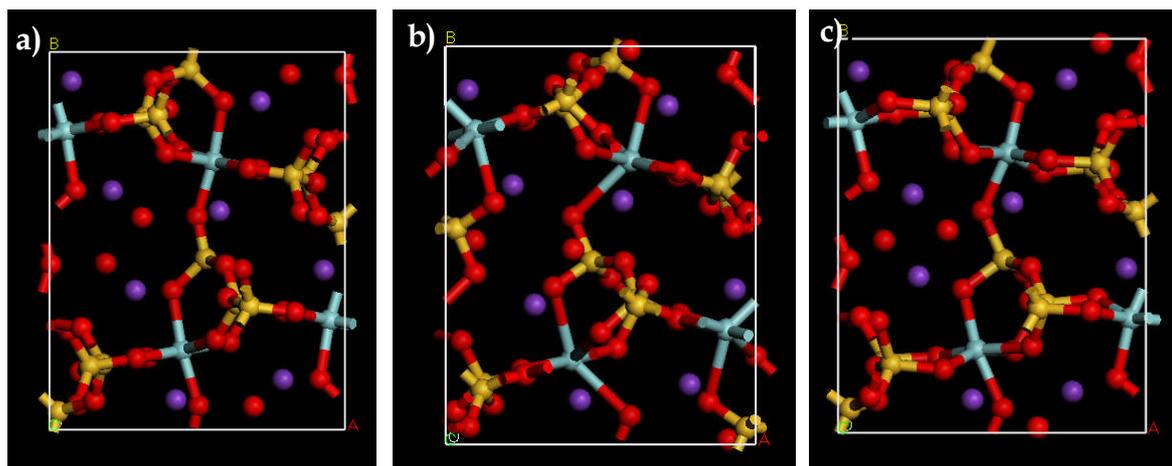


Figura 3-9. Tres estructuras de umbita de Zr: a) estructura de Poojary y cols. [105]; b) estructura de mínima energía obtenida por el método COMPASS; c) estructura de mínima energía obtenida por el método Universal.

3.3.2.2 Refinamiento Rietveld

En el refinamiento Rietveld primero se lleva a cabo el refinamiento de los parámetros estructurales, de la muestra e instrumentales, obtenidos mediante el refinamiento Pawley siguiendo el protocolo establecido para dicho refinamiento. Posteriormente se refinan las posiciones de los átomos de la estructura obtenida por minimización de la energía. Para ello se deben definir los grupos de movimiento, un proceso delicado, puesto que el resultado final puede depender en gran medida del orden en el que se han definido estos grupos. Por ejemplo, para el caso de la Ti-umb no es lo mismo refinar como grupos de movimiento individuales el titanio y los oxígenos unidos al titanio que refinar como un solo grupo de movimiento el octaedro que forma el titanio y los oxígenos enlazados a él. Por lo general, cuantos menos grados de libertad tenga la estructura, se obtendrá un menor cambio en la estructura y una menor disminución del valor de similaridad. El objetivo es encontrar el mejor procedimiento para definir estos grupos de movimiento y obtener la estructura con menor energía y valor de R_{wp} posibles. En este trabajo se muestran solo dos métodos de todas las combinaciones realizadas: la diferencia entre ambos procedimientos viene dada por el lugar en el que se lleva a cabo el refinamiento de las posiciones de todos los átomos como grupo de movimientos individuales:

El método I:

- ◆ Definir los potasios y el oxígeno del agua como grupos de movimiento individuales.

- ◆ Definir el octaedro como un solo grupo de movimiento.
- ◆ Definir el tetraedro formado por Si1 como un solo grupo (Si1, O2, O5, O7, O9).
- ◆ Definir el tetraedro formado por Si2 como un solo grupo (Si2, O1, O8, O3, O9).
- ◆ Definir el tetraedro formado por Si3 como un solo grupo (Si3, O4, O8, O7, O6).
- ◆ Definir los átomos de T (T=Zr, Sn, Ti) como un grupo individual.
- ◆ Definir los oxígenos unidos a T como grupos individuales (O1, O2, O3, O4, O5, O6).
- ◆ Definir los oxígenos unidos a los Si como grupos individuales (O7, O8, O9).
- ◆ Definir todos los átomos como grupo de movimiento individuales.

El método II:

- ◆ Se diferencia del método I en el que el refinamiento de todos los átomos como grupo de movimiento individual se lleva a cabo en el segundo paso.

Las posiciones de los átomos fueron refinadas teniendo en cuenta el orden marcado por el método I o por el método II. Cada vez que se refinaba un grupo de movimiento se calculó la energía de la nueva estructura: si la energía aumentaba considerablemente, esta nueva estructura se desechaba pero si la energía disminuía o aumentaba ligeramente la estructura se aceptaba, y por lo tanto se volvían a refinar los parámetros estructurales, instrumentales y de la muestra, y se pasaba a refinar el siguiente grupo de movimiento. Los cambios obtenidos en los valores de los parámetros estructurales fueron muy pequeños.

En la Tabla 3-6 se puede observar que el cambio introducido al elegir entre el método I y II apenas tiene influencia en las estructuras de Zr-umb y Sn-umb halladas por el método Universal, sin embargo tiene una gran importancia para la Ti-umb. Esto es debido a que el modelo inicial de la Ti-umb está más alejado de la estructura real, y por lo tanto se encuentra más influenciado por cómo se lleva a cabo el refinamiento de las posiciones de los átomos. Se escogió como buena la estructura de la Ti-umb obtenida por el método I sin llevar a cabo el refinamiento de los grupos de movimiento indicados en los dos últimos pasos puesto que su refinamiento provocaba una gran distorsión y un gran aumento de la energía de la estructura. Para

intentar mejorar los resultados con la umbita de Ti se probaron otros métodos que consistían en refinar las posiciones átomo por átomo, invertir el orden del primer método pero manteniendo el primer y último punto, o probar con otro modelo inicial de estructura. Sin embargo, a pesar de estos cambios se obtuvieron resultados con un mayor R_{wp} . En esta tabla se muestra también la energía de las estructuras obtenidas, utilizando el método COMPASS para minimizar la energía y el método I para definir los grupos de movimiento, observando valores de energía y medidas de similaridad muy altas, a pesar de haber visto en el apdo. 3.3.2.1 que las estructuras de mínima energía iniciales obtenidas por el método COMPASS poseen energías más bajas que las obtenidas por el método Universal.

Tabla 3-6. Resultados de energía y medida de similaridad para las estructuras obtenidas mediante el método I y II

		Zr-umb		Sn-umb		Ti-umb	
		Energía	R_{wp}	Energía	R_{wp}	Energía	R_{wp}
		kcal/mol	%	kcal/mol	%	kcal/mol	%
Método I	Universal	-4107	6,45	-5176	6,70	-4183	13,97
	COMPASS	127895	16,63	941922	15,14	31710*	24,53*
Método II	Universal	-4292	6,23	-4653	6,67	17551*	22,87*

*Resultados obtenidos únicamente realizando el refinamiento de los dos primeros grupos de movimiento del método correspondiente.

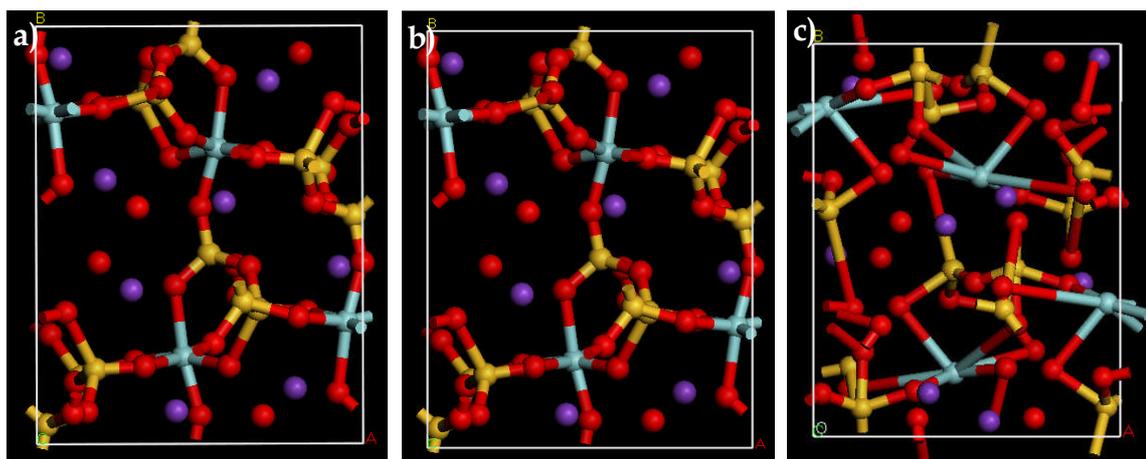


Figura 3-10. Estructura de Zr-umb obtenida por: a) método I y Universal; b) método II y Universal; c) método I y COMPASS.

En la Figura 3-10c se muestra la estructura, obtenida tras el refinamiento de una estructura de mínima energía calculada mediante el método COMPASS, muy

distorsionada, poco estable y que no sería viable en la naturaleza. Las Figura 3-10a-b muestran dos estructuras de Zr-umb, obtenidas por los métodos I y II Universal, respectivamente, obteniendo estructuras muy similares. Los volúmenes de celda y estructuras mostrados más tarde se determinaron empleando el método I Universal puesto que como hemos comentado anteriormente, apenas hay diferencias para Zr-umb y Sn-umb pero se consigue una gran mejora para Ti-umb.

En la Tabla 3-7 se comparan los parámetros de celda obtenidos por el refinamiento Rietveld con otros valores publicados. Se puede observar que los valores son muy parecidos entre sí, habiendo una mayor diferencia para los valores de Ti-umb como cabía esperar, ya que posee una mayor medida de similaridad. Los valores obtenidos varían poco con respecto a los obtenidos previamente por el refinamiento Pawley. Comparando los parámetros de celda de los tres materiales, se observa que el tamaño de celda apenas cambia a lo largo del eje “c” menos de un 1 %, y la mayor variación se encuentra a lo largo del eje “a” con un 2 % para Sn-umb y un 4,1 % para Ti-umb con respecto a los valores de Zr-umb.

Tabla 3-7. Parámetros de celda obtenidos después del refinamiento Rietveld

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp} (%)
Zr-umb	Ms-Modeling	10,30	13,34	7,20	990	6,45
	Poojary y cols. [105]	10,30	13,32	7,19	987	7,2
Sn-umb	Ms-Modeling	10,09	13,13	7,15	944	6,70
	Pertierra y cols. [103]	10,08	13,11	7,15	945	Indexado
Ti-umb	Ms-Modeling	9,87	12,91	7,13	906	13,97
	Lin y cols. [50]	9,94	12,98	7,13	919	---

El programa cada vez que lleva a cabo el refinamiento de un conjunto de parámetros o el refinamiento de algún grupo de movimiento, representa el difractograma de rayos X que genera la estructura simulada, el difractograma experimental y la diferencia entre ambos difractogramas. La línea que representa la diferencia se aleja más a una línea recta cuanto mayor es la medida de similaridad. La Figura 3-11 muestra este tipo de gráficas para las estructuras finales de los tres isomorfos observando que la Ti-umb presenta la mayor diferencia entre el difractograma experimental y teórico, y como para la Zr-umb y Sn-umb la diferencia

es más pequeña como cabría esperar viendo los valores de las medidas de similaridad. El programa también da un listado de las reflexiones características del sistema ortorrómbico con grupo espacial $P2_12_12_1$ mostrando sus índices de Miller (hkl) y las posiciones e intensidades correspondientes a estas reflexiones de los difractogramas de las muestras, de esta manera se conocen tanto las reflexiones ausentes como presentes. Estos datos vienen reflejados en la Figura 3-11 que muestra los índices de Miller para los picos más importantes de la umbita de Zr, para el resto de umbitas únicamente los picos que aparecen y desaparecen con respecto a la Zr-umb. Hay que señalar que existen picos que desaparecen en la Ti-umb o en la Sn-umb (■ ▣) que no están señalados en la Zr-umb. Esto es debido a que su intensidad es pequeña comparada con el resto de los picos vecinos, y termina desapareciendo por completo en la umbita donde se encuentra la marca.

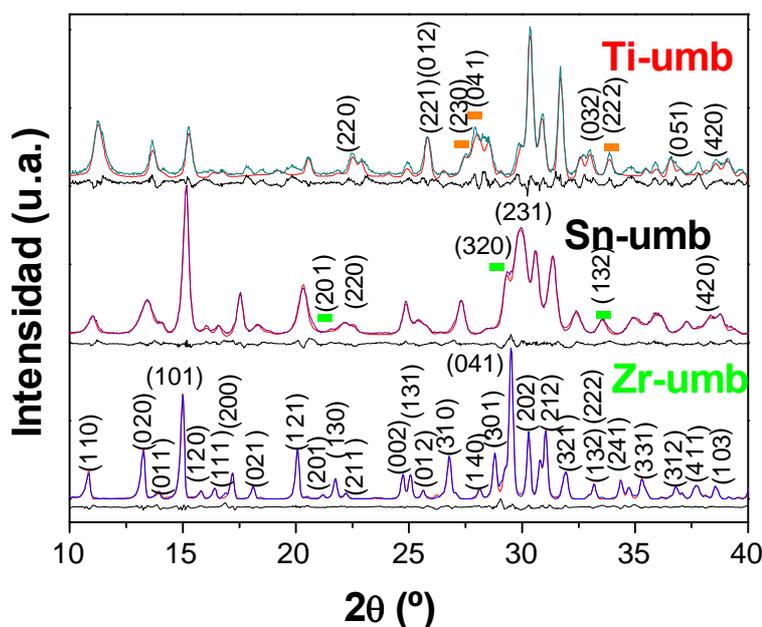


Figura 3-11. Comparación de los difractogramas simulados con los difractogramas experimentales: — difractograma experimental de Ti-umb; — difractograma experimental de Sn-umb; — difractograma experimental de Zr-umb; — difractograma teórico de la umbita correspondiente y — diferencia entre el difractograma simulado y el experimental.

La Figura 3-12 muestra las estructuras según diferentes direcciones cristalográficas, mientras que las coordenadas atómicas (x, y, z) de los átomos se pueden encontrar en el anexo B. Los átomos en morado representan los potasios. Estos se intercambiarán parcialmente por Cu^{2+} o Sr^{2+} tal y como se explicara en el capítulo siguiente. Los potasios ocupan dos posiciones independientes (Figura 3-12a): **M1**, el potasio que está situado en el poro de 8 miembros perpendicular al plano a-b, y **M2**, el potasio que se encuentra en el poro de 6 miembros perpendicular

al plano a-b. La molécula de agua (rojo) ocupa la posición **M3** situada en el poro de 8 miembros (Figura 3-12a).

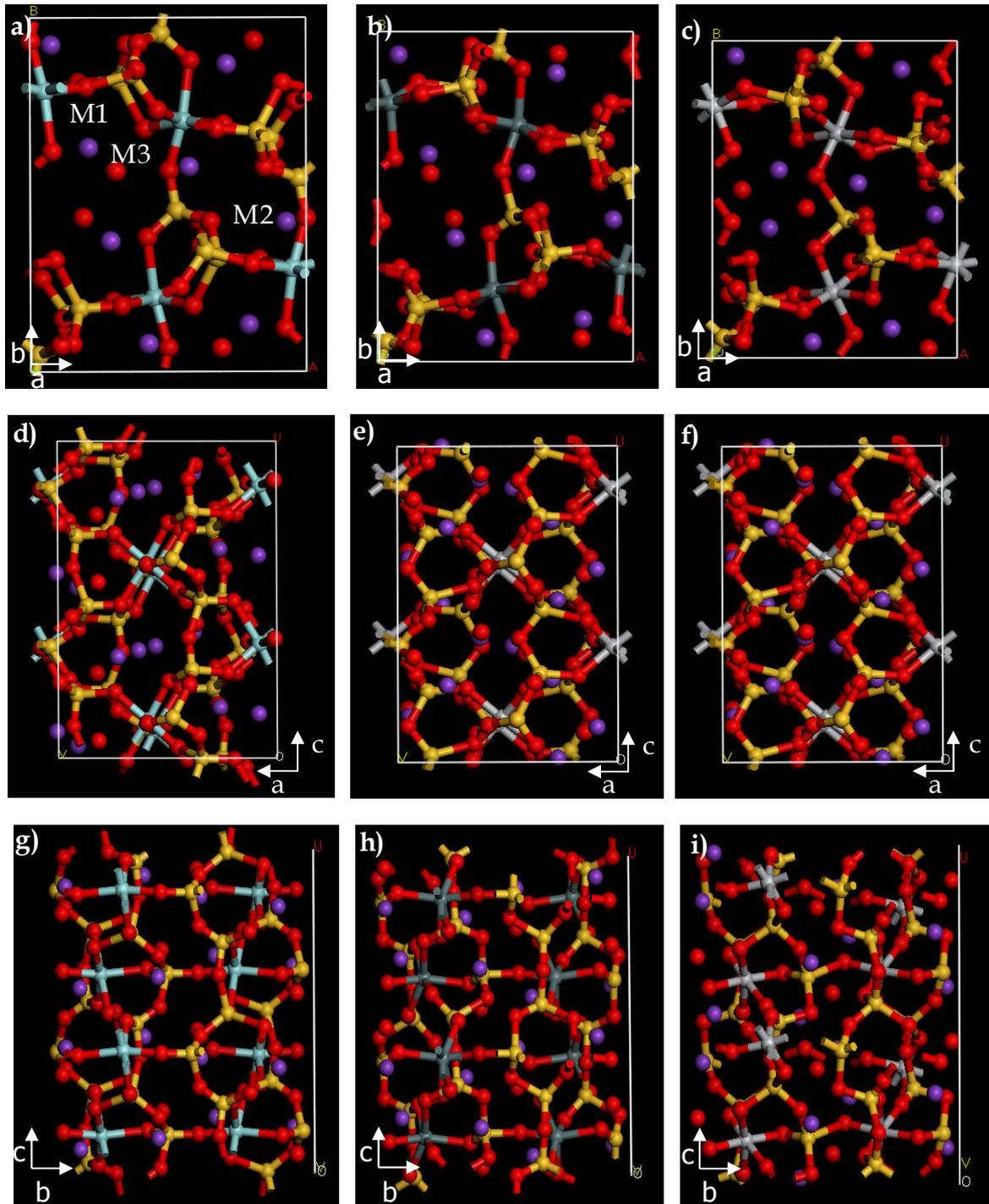


Figura 3-12. Vistas respecto a diferentes direcciones de: a, d, g) Zr-umb; b, e, h) Sn-umb; c, f, i) Ti-umb.

En la umbita se pueden distinguir varios canales como se muestra en la Figura 3-13. Un canal de 8 miembros a lo largo de la dirección $[001]$ formado por cuatro átomos de Zr conectados entre sí por uniones del tipo Zr-O-Si-O-Zr. En esta misma

dirección la estructura posee otros canales de 6 miembros que consisten en dos Zr unidos entre sí por dos silicatos. Cada canal de 8 miembros esta rodeado por cuatro canales de 6 miembros y perpendicularmente están unidos entre sí mediante canales de 7 miembros formados por dos átomos de Zr unidos entre sí, por un lado, mediante dos silicatos y, por el otro, mediante tres silicatos. El canal pequeño (6 miembros) es accesible a dos canales grandes (8 miembros) mediante una cavidad mayor de 12 miembros a lo largo de la dirección [110]. Al sintetizar umbitas con diferentes cationes ya se ha visto que hay un cambio del tamaño de celda que a su vez repercutirá en el tamaño de estos canales. Según los valores de los parámetros de celda vistos anteriormente, los mayores cambios se deberían verse para los poros que corren a lo largo de la dirección [100].

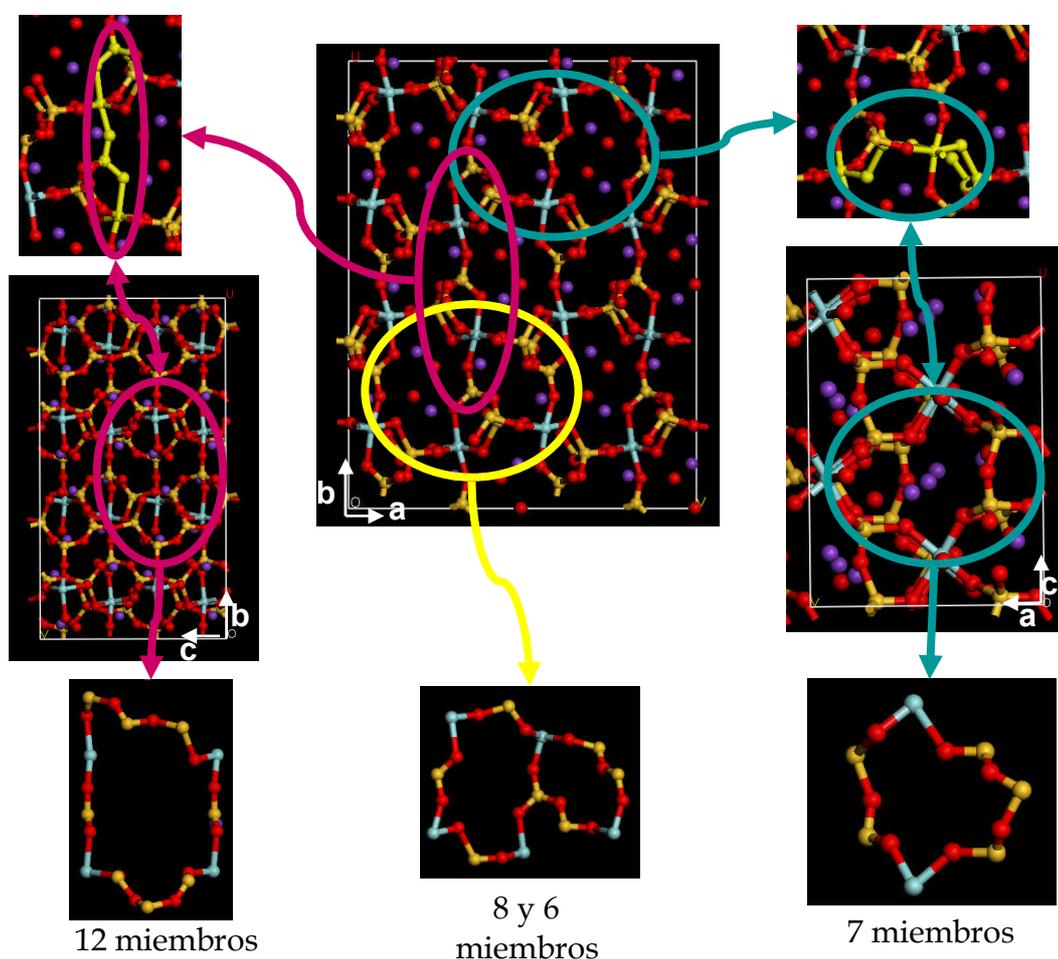
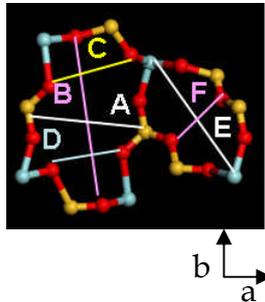


Figura 3-13. Canales de la umbita

La Tabla 3-8 muestra las variaciones de las dimensiones de los poros paralelos a la dirección [001] para cada una de las umbitas isomorfas observando que las dimensiones máximas del poro de 8 miembros (A y B), tienen su mínimo valor para

Zr-umb, a diferencia de lo que cabría esperar basándose en su volumen de celda y la cantidad adsorbida de NH₃. Sin embargo, la distancia D disminuye según: Zr-umb>Sn-umb>Ti-umb. Esta distancia da información acerca de la parte más estrecha del poro siendo un valor muy pequeño para la Ti-umb (3,6 Å) y que se diferencia con la Zr-umbita en 1 Å, mientras que en la distancia larga las diferencias eran de 0,1 Å. Todo esto provoca una disminución del tamaño efectivo del poro para la Ti-umb y dificulta el paso de la molécula con respecto a la Sn-umb y Zr-umb. Algo similar ocurre para el poro de 6 miembros, donde las máxima y mínima longitudes de poro corresponde a la Ti-umb.

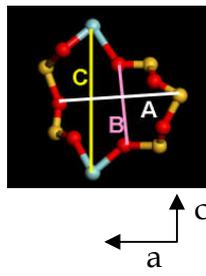
Tabla 3-8. Dimensiones de los poros de 6 y 8 miembros para Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb



Poro 8 y 6	A (Å)	B (Å)	C (Å)	D (Å)	E (Å)	F (Å)
Zr-umb	6,9	8,4	4,3	4,6	7,8	3,4
Sn-umb	6,9	8,8	4,4	4,4	7,8	3,2
Ti-umb	7,0	8,7	5,5	3,6	8,0	3,2

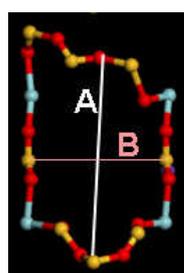
El parámetro de celda que sufre menos variaciones al llevar cabo las sustituciones isomórficas es el dirigido a lo largo de la dirección [001]. En las Tabla 3-9 y Tabla 3-10 se pueden observar cómo las dimensiones de los poros en esta dirección apenas varían. En el poro de 7 miembros tanto la dimensión llamada A como la C disminuyen según el orden Zr-umb>Sn-umb>Ti-umb, y lo opuesto sucede con la dimensión B. El tamaño del poro de 12 miembros aumenta en todas las direcciones según lo esperado por lo que los poros de 6 y 8 miembros estarán mejor comunicados entre sí para la umbita de Zr que para la Sn-umb y Ti-umb.

Tabla 3-9. Dimensiones del poro de 7 miembros para Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb



Poro 7	A (Å)	B (Å)	C (Å)
Zr-umb	7,3	4,0	7,20
Sn-umb	6,8	4,1	7,1
Ti-umb	6,0	4,7	7,1

Tabla 3-10. Dimensiones del poro de 12 miembros para Zr-umb, Sn-umb y Ti-umb



Poro 12	A (Å)	B (Å)
Zr-umb	11,4	7,2
Sn-umb	10,7	7,1
Ti-umb	10,3	7,1

Un aumento del volumen de celda no significa una expansión de todos los canales de la umbita, sino que los átomos se redistribuyen en la nueva celda produciendo tanto aumentos como disminuciones del tamaño de los poros. Sin embargo, en líneas generales, existe un aumento de tamaño para los poros de Zr-umb.

Los parámetros instrumentales, de la muestra y estructurales se encuentran en el anexo B.

3.3.3 SIMULACIÓN DE ADSORCIÓN

En colaboración con el “Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Process” en Patras (Grecia) se llevó a cabo la simulación de adsorción de moléculas como el NH₃, H₂ o CO₂ en la estructura deshidratada de Zr-umb calculada en el apartado anterior. Para esta simulación se empleó el algoritmo MC Metropolis [129].

Se realizó la simulación de adsorción de NH₃ sobre Zr-umb deshidratada para asemejarla a las medidas experimentales donde se habían empleado muestras pretratadas a 350 °C. Se identificaron cuatro lugares de adsorción de NH₃ (Figura 3-14) entre los cuales no existe una diferencia del calor de adsorción significativa. Se encontró que en la Zr-umb deshidratada la fugacidad del NH₃ está en el intervalo de 1-10 kPa y el valor de ΔH es aproximadamente de 68,2 kJ/mol. Este valor es del mismo orden que los calores de adsorción calculados experimentalmente (52,9 y 65,5 kJ/mol). Por otra parte, se ha simulado la cantidad adsorbida de NH₃ a 10 kPa y 50 °C obteniendo un valor de 41 mg/g, un valor similar al obtenido experimentalmente (40,7 mg/g). Como era de esperar, no se ha encontrado adsorción de NH₃ en la estructura de Zr-umb hidratada, donde las moléculas de agua hidratarían potasio situados en los anillos de 6 y 8 miembros antes descritos.

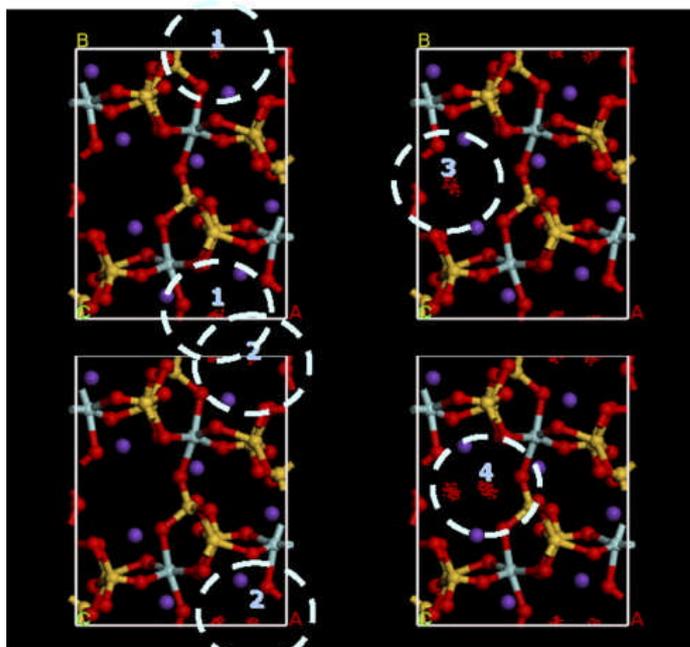


Figura 3-14. Representación de los cuatro (1-4) lugares de adsorción del NH_3 . La probabilidad de adsorción aumenta desde el 1 a 4.

También se simuló la adsorción de hidrógeno en la estructura de Zr-umb deshidratada, obteniéndose un calor de adsorción de 3,73 kJ/mol, menor que el valor correspondiente al NH_3 .

En estos experimentos de simulación no se encontró adsorción de CO_2 en Zr-umb, en concordancia con lo observado por Sebastián y cols. [97], quienes vieron que una membrana de Ti-umb era capaz de separar H_2 de CO_2 con un factor de separación mayor de 40.

INTERCAMBIO IÓNICO

4

4.1. INTRODUCCIÓN

4.2. CARACTERIZACIÓN DE UMBITAS INTERCAMBIADAS

4.2.1. Difracción de rayos x

4.2.2. Espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo

4.2.3. Análisis termogravimétrico

4.3. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE CELDA

4.3.1. Indexado de la muestra

4.3.2. Refinamiento Pawley

5 μm



4 INTERCAMBIO IÓNICO

4.1 INTRODUCCIÓN

La umbita posee una estructura flexible capaz de modificar su volumen de celda para alojar un nuevo catión de compensación convirtiéndose en un material con buenas propiedades iónicas y provocando variaciones en las propiedades de adsorción y catálisis. Döbelin y Ambruster [81] encontraron que al intercambiar el K^+ por el Na^+ se producen pequeñas rotaciones de los poliedros dando lugar a un cambio en el sistema cristalino, pasando de ortorrómbico ($P2_12_12_1$) a monoclinico ($P2_1/c$). Sin embargo Valtchev y cols. [80] encontraron una estructura ortorrómbica para la muestra intercambiada con Na^+ . También Bortun y cols. [35] encontraron que la umbita de Ti parcialmente protonada ($K_{1,26}H_{0,74}TiSi_3O_9 \cdot 1,6H_2O$) posee un sistema monoclinico.

También se ha estudiado la influencia del pH durante el intercambio iónico del K^+ en la umbita. Por ejemplo, el intercambio de K^+ por Cs^+ en Ti-umb protonada ($K_{0,3}H_{1,7}TiSi_3O_9 \cdot 2H_2O$) en el que a $pH=3$ el intercambio es de 0,75 meq/g y este aumenta hasta alcanzar un máximo de 2 meq/g a $pH=12$ [122]. En el caso del Li^+ y Na^+ se alcanza el máximo intercambio (4,4 meq/g) a valores de $pH=9,5-10$ [122]. Para los cationes alcalinotérreos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) el intercambio es mucho menor, siendo de 0,4-0,7 meq/g a $pH=4-5$ y de 1,5-1,8 meq/g a $pH=12$ [35]. La afinidad por los cationes monovalentes frente a los cationes divalentes se puede utilizar para la separación de estos elementos. Materiales menos flexibles como la kostylevita ($K_2PbSi_3O_9 \cdot H_2O$) poseen una menor capacidad de intercambio que la umbita ($K_2SnSi_3O_9 \cdot H_2O$), en la cual el intercambio del catión de Cs^+ a $pH=3$ es de 0,6 meq/g, alcanzando un máximo a $pH=12$ con 1,8 meq/g, mientras que la del catión Sr^{2+} es de 0,1-0,3 meq/g a $pH=7-9$ y de 1,6 meq/g a $pH=12$ donde empieza a precipitar $Sr(OH)_2$. En las mismas condiciones no se observaría intercambio para la kostylevita [103].

La habilidad de captar iones depende del tamaño de los canales y de las cavidades que aquellos ocupan. Se ha estudiado para la umbita las posiciones que pueden ocupar los átomos intercambiados. En algunos casos ocupan una posición similar a la del potasio pero con pequeños desplazamientos. En otras ocasiones aparecen nuevas posiciones para los cationes, e incluso las moléculas de agua pueden ocupar posiciones antes ocupadas por los cationes de K^+ . Poojary y cols. [105]

indicaron la posición que ocupa el catión Cs^+ en $\text{Cs}_{1,1}\text{K}_{0,9}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde al sitio M2 (poro de 6 miembros) se le asignó el 0,8 de Cs^+ y 0,2 de K^+ , al M1 (poro de 8 miembros) 0,7 de ocupancia de K^+ y 0,3 de H_2O y al M3 (poro de 8 miembros) 0,3 Cs^+ y 0,7 H_2O . Sin embargo en el material $\text{Na}_{0,98}\text{Cs}_{1,02}\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ los cationes se distribuyen de la siguiente manera: la posición M2 está ocupado por 0,82 Cs^+ y 0,18 Na^+ , en M1 se encuentra que la ocupación para el Cs^+ , Na^+ y H_2O es 0,1, 0,8 y 0,1, respectivamente, y M3 está ocupado por 0,1 por Cs^+ y 0,9 por H_2O . Con todo esto se concluyó que el catión Cs^+ , un catión relativamente grande, ocupa preferencialmente la posición M2. El Cs^+ entra por los canales grandes y luego difunde a los canales más pequeños donde se encuentra la posición M2. En el caso de la umbita de Ti el volumen de celda es más pequeño dificultando la difusión a la posición M2, que prácticamente no se ocupa.

En la Tabla 4-1. aparecen algunos de estos intercambios con su temperatura de colapso, el volumen de celda y el grupo espacial. El intercambio del K^+ por Rb^+ en la umbita de Zr lleva consigo un aumento en el volumen de celda sobre todo a lo largo del eje "a". En el intercambio por Cs^+ o Na^+ este aumento es a lo largo de los ejes "a" y "c". En la Ti-umb el intercambio de cationes como el Cs^+ , Rb^+ y Li^+ llevan consigo un aumento del volumen de celda; sin embargo en el intercambio por Na^+ se produce una contracción, y apenas existen variaciones para el intercambio con Sr^{2+} , Mn^{2+} o Ca^{2+} . Pueden existir diferencias entre los valores de volúmenes de celda de distintos autores para un mismo intercambio.

En cuanto a la estabilidad térmica, la umbita de Ti intercambiada con Rb^+ por Döbelin y Ambruster [123] posee una baja temperatura, puesto que entre 150 y 200 °C existe un cambio de fase pasando del sistema ortorrómbico al monoclinico. Sin embargo Valtchev y cols. [80] encontraron una temperatura de colapso de 550 °C para este mismo material sin apreciar ningún cambio de fase. Otras Ti-umb poco estables son las intercambiadas con Li^+ y Mn^{2+} . Valtchev y cols. también observaron que el máximo porcentaje de agua perdida corresponde a un intervalo de temperaturas de entre 200 y 400 °C; esta alta temperatura de deshidratación no es típica de los materiales zeolíticos y permite predecir una fuerte interacción entre el agua y la estructura. Esta agua perdida es reversible para los cationes K^+ , Rb^+ , Cs^+ , hecho que no fue observado para el Li^+ , NH_4^+ y Na^+ .

Tabla 4-1. Características de los materiales obtenidos por intercambio iónico a partir de compuestos con estructura tipo umbita

Material de partida	Intercambio	Material final	Grupo espacial	Volumen de celda (Å ³)	T ^a Colapso (°C)	Autores
K₂TiSi₃O₉.H₂O	0,6 g de umbita+ 20 mL	Cs _{1,32} K _{0,72} TiSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	974	600-700	Döbelin y Ambruster [81]
	MCl _n 1M	Sr _{0,98} TiSi ₃ O ₉ .2,3H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	922	600	
	90 °C	Na _{1,82} K _{0,16} TiSi ₃ O ₉ .1,9H ₂ O	P2 ₁ /c	891	500-600	
	Disolución renovada cada 5, 18, 71 y 96 h	Mn _{1,04} TiSi ₃ O ₉ .3H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	914	300	
K₂TiSi₃O₉.H₂O	0,6 g de umbita+ 20 mL	K _{0,18} Rb _{1,82} TiSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	948	150	Döbelin y Ambruster [123]
	RbCl 1 M, 90 °C (4 ciclos)					
K₂TiSi₃O₉.H₂O	1 g de umbita+ 30 mL MCl 1 M 24 h 100 °C 3 veces	(NH ₄) ₂ TiSi ₃ O ₉ .2,5H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	949	100	Valtchev y cols. [80]
		Li _{1,1} K _{0,9} TiSi ₃ O ₉ .2,5H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	945	200	
		Na _{1,37} K _{0,63} TiSi ₃ O ₉ .1,3H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	917	350	
		Rb _{1,35} K _{0,65} TiSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	949	550	
		Cs _{0,49} K _{1,51} TiSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	933	500	
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	1 ^{er} ciclo: 1 g de umbita+ 500 mL 0,5 M RbCl, 24 h 2 ^o ciclo: umbita intercambiada+ RbCl 0,1 M, RbOH 0,01 M, 48 h	Rb ₂ ZrSi ₃ O ₉ .H ₂ O (publicó umbitas parcialmente sustituidas por Rb)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1023	----	Fewox y cols. [119]
K₂ZrSi₃O₉.H₂O	1 g umbita+200 mL CsCl 0,5 M, pH= 10	K _{0,9} Cs _{1,1} ZrSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1042	----	Poojary y cols. [105]
	Exceso NaCl 2 M	Na ₂ ZrSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1018	----	
K₂SnSi₃O₉.H₂O	1 g Na-umbita+200 mL CsCl 0,5 M, pH= 10	Na _{0,98} Cs _{1,02} ZrSi ₃ O ₉ .H ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1051	----	Pertierra y cols. [103]
	1 g Cs-umbita+200 mL MCl 0,5 M, pH= 10	Na _{0,76} K _{1,23} SnSi ₃ O ₉ .xH ₂ O	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	----	----	

En esta sección se caracterizan las muestras isomorfas que se sometieron a un intercambio iónico del K^+ por Cu^{2+} o por Sr^{2+} dando lugar a: $K_xCu_yZrSi_3O_9.zH_2O$, $K_xSr_yZrSi_3O_9.zH_2O$, $K_xCu_ySnSi_3O_9.zH_2O$, $K_xSr_ySnSi_3O_9.zH_2O$, $K_xCu_yTiSi_3O_9.zH_2O$ y $K_xSr_yTiSi_3O_9.zH_2O$. Se observó la cristalinidad e impurezas de las muestras mediante la difracción de rayos X; se halló la composición exacta de estas muestras mediante análisis de ICP y de termogravimetría. También se estudió el efecto del intercambio del K^+ por Cu^{2+} o Sr^{2+} en la estabilidad térmica de la estructura mediante análisis termogravimétrico y difracción de rayos X. Por último, se determinó el volumen de celda de las muestras en las que fue posible (Cu-Zr-umb, Sr-Zr-umb y Sr-Sn-umb) mediante el refinamiento Pawley.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE UMBITAS INTERCAMBIADAS

4.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 4-1a, b y c se compara los difractogramas de las umbitas de Zr, Sn y Ti intercambiadas con Cu^{2+} o Sr^{2+} con el difractograma de la muestra sin intercambiar. Al igual que ocurría con los isomorfos, el intercambio provoca alteraciones en las intensidades debidos a los cambios en las posiciones de los átomos en la estructura. En las gráficas únicamente se identifican los índices de Miller de los picos cuya intensidad ha variado significativamente con respecto al patrón de la umbita sin intercambiar señalando con un + o un - cuando la intensidad ha aumentado o ha disminuido. También se observa un desplazamiento hacia la derecha de los valores de θ de las muestras isomorfas con K^+ con respecto a las muestras intercambiadas, lo que lleva a pensar que existe un aumento del volumen de celda en el intercambio. Los difractogramas que más han variado con respecto al de las muestras sin intercambiar son: Sr-Sn-umb, donde se produce un ensanchamiento de los picos; Cu- Sn-umb, donde se produce una gran variación de las intensidades de los picos; y Cu-Ti-umb. En estas tres muestras también se observa un aumento del ruido. En ningún caso los picos relativos a los precursores usados ($Cu(NO_3)_2$ y $Sr(NO_3)_2$) aparecen en los difractogramas.

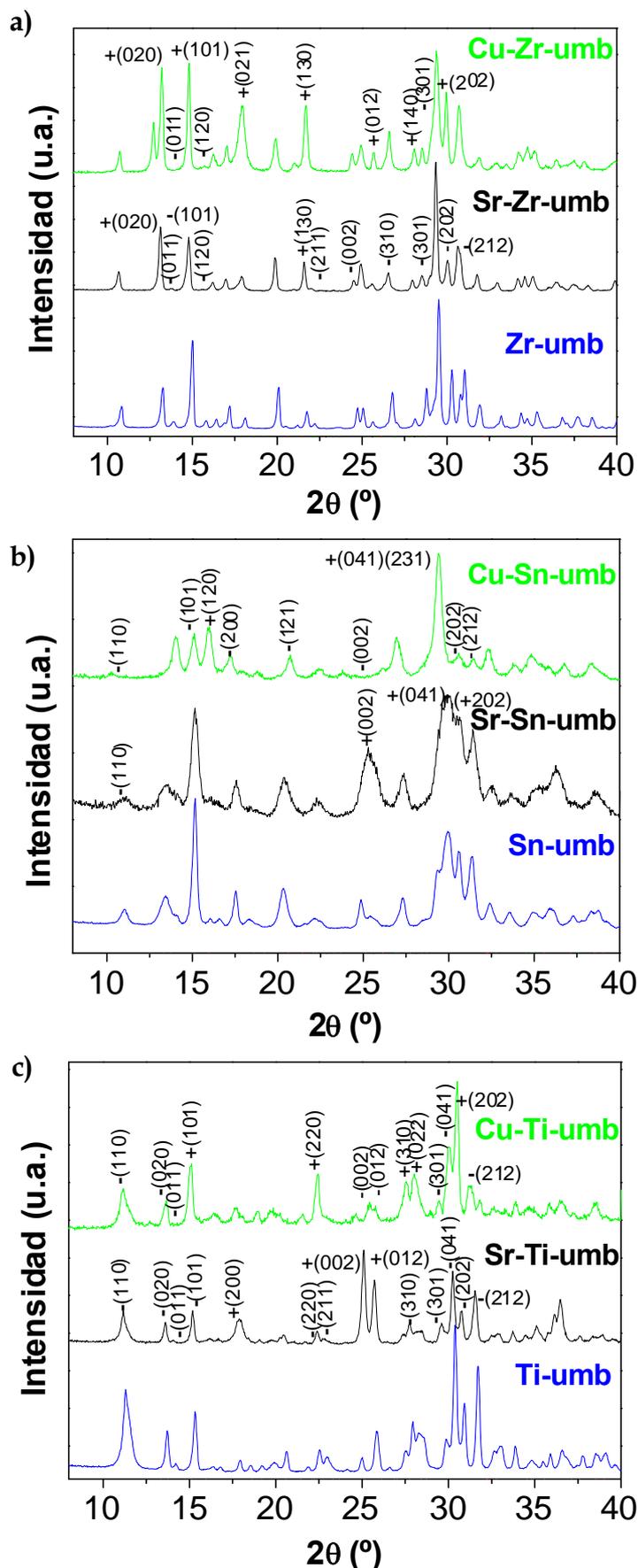


Figura 4-1. Difractogramas de rayos X de: (a) Sr, Cu, o K-Zr-umb; (b) Sr, Cu o K-Sn-umb; (c) Sr, Cu o K-Ti-umb.

4.2.2 ESPECTROMETRIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)

A partir del análisis por ICP del Zr, Sn, Ti, K, Sr y Cu, se calculó el número de átomos de K, Cu o Sr por cada mol de $[\text{TSi}_3\text{O}_9]^{2-}$ (T= Zr, Sn, Ti). En la Tabla 4-2 se observa que para ambos intercambios, la umbita de estaño posee aproximadamente un átomo de K^+ por formula pudiendo alojar aproximadamente $\frac{1}{2}$ átomo de Cu^{2+} o Sr^{2+} más para compensar las dos cargas negativas de $[\text{TSi}_3\text{O}_9]^{2-}$. Sin embargo, las cantidades de Sr^{2+} y Cu^{2+} intercambiadas son inferiores a lo previsto. Esto da lugar a una suma de cargas por mol de umbita muy por debajo de 2, lo que se relacionaría con una distorsión en la estructura en consonancia con los picos de los difractogramas de la Sn-umb mostrados en el apartado anterior. Este déficit de cargas positivas puede estar compensado por la incorporación de protones durante la etapa de lavado o de intercambio durante el cual se produce una disminución del pH. Fewox y cols. [119] observaron la existencia de protones en los casos donde el intercambio no fue completo. La suma de cargas para las umbitas de circonio y titanio son ligeramente superiores a 2.

Tabla 4-2. Número de cationes por cada mol de $[\text{TSi}_3\text{O}_9]^{2-}$ (T= Zr, Sn, Ti) obtenidos por análisis ICP

Zr-umb			Sn-umb			Ti-umb		
K^+	Sr^{2+}	<i>Cargas totales</i>	K^+	Sr^{2+}	<i>Cargas totales</i>	K^+	Sr^{2+}	<i>Cargas totales</i>
1,75	0,23	2,21	0,9	0,28	1,46*	1,5	0,38	2,26
K^+	Cu^{2+}	<i>Cargas totales</i>	K^+	Cu^{2+}	<i>Cargas totales</i>	K^+	Cu^{2+}	<i>Cargas totales</i>
1,02	0,57	2,16	1,09	0,18	1,45*	1,11	0,52	2,15

* El déficit de cargas podría estar compensado por la presencia de protones.

En general, existe un mayor intercambio de Cu^{2+} que de Sr^{2+} . Esto es debido a que el radio iónico del Cu^{2+} (0,69Å) es menor que el del Sr^{2+} (1,13 Å), y por lo tanto el Cu^{2+} posee mayor facilidad para difundir a las posiciones del K^+ (1,33 Å), tanto a la M1 como a la M2. En consecuencia, la cantidad de K^+ que permanece después del intercambio es menor. Fewox y cols. [119] propusieron un posible mecanismo para el intercambio de K^+ por Rb^+ en Zr-umb que dejaba claro la importancia de la difusión

de los cationes en el intercambio. Este mecanismo consiste en la pérdida de potasios a través de los canales de 6 y 8 miembros que corren a lo largo del eje "c". Los cationes situados en la posición M2 tienen mayor dificultad de movimiento a través de los canales debido a su geometría. Sin embargo, si los cationes K^+ situado en M1 difunden a través de los canales de 8 miembros hacia la disolución, los potasios situados en M2 pueden moverse hacia las nuevas posiciones libres M1 a través de los canales de 7 miembros. Después los protones pueden ocupar las posiciones M2 pasando por los canales de 6 miembros o de 7 miembros. Estos protones pueden remplazarse por Rb^+ , mientras que el éxodo de cationes K^+ se produce por los canales de 8 miembros y el de H^+ por los canales de 6 miembros. El hecho de que los protones puedan difundir por todos los canales debido a su pequeño tamaño facilita el intercambio de H^+ por Rb^+ , frente al intercambio directo de K^+ por Rb^+ . Esto hace que el déficit de cargas, contabilizado mediante el ICP, pueda estar compensado mediante protones. El tamaño del catión afecta fuertemente al intercambio. Valtchev y cols. [80] propusieron que los cationes pequeños con alto grado de hidratación preferencialmente ocupan la posición M1 donde el volumen libre es mayor, mientras que la posición M2 atraería a los cationes más grandes.

4.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Con esta técnica se va a determinar el contenido de agua y evaluar la estabilidad térmica de las muestras intercambiadas.

◆ *Contenido de agua*

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo calentando con una rampa de 5 °C/min desde 25 hasta 700 °C, para las umbitas intercambiadas con Sr^{2+} , y hasta 620 °C, para las umbitas intercambiadas con Cu^{2+} . Los DTG obtenidos se muestran en la Figura 4-2 donde se observan cuatro tramos, aunque el tercero apenas tiene importancia para las muestras de Zr-umb intercambiadas. Estos cuatro tramos están asociados con distintos tipos de agua, enlazada de manera diferente a la estructura, y ocupando distintas posiciones en ella. Los dos primeros picos corresponden a los mismos intervalos de temperatura encontrados para las umbitas sin intercambiar, y por lo tanto es agua que se podría asociar a los cationes de K^+ que quedan en la estructura o a los nuevos huecos formados en el intercambio cuya fuerza de interacción con la estructura fuera baja. Los dos nuevos picos que aparecen a temperaturas más elevadas se podrían deber, o bien a los nuevos espacios libres

donde la interacción del agua con la estructura es fuerte, o bien al agua asociada a los cationes Cu^{2+} o Sr^{2+} . Cuando los cationes de compensación tienen mayor carga, estos interaccionan más fuertemente con el par de electrones libres del oxígeno del agua de tal manera que la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre el hidrógeno del agua y el oxígeno más cercano de la estructura está más favorecido [130].

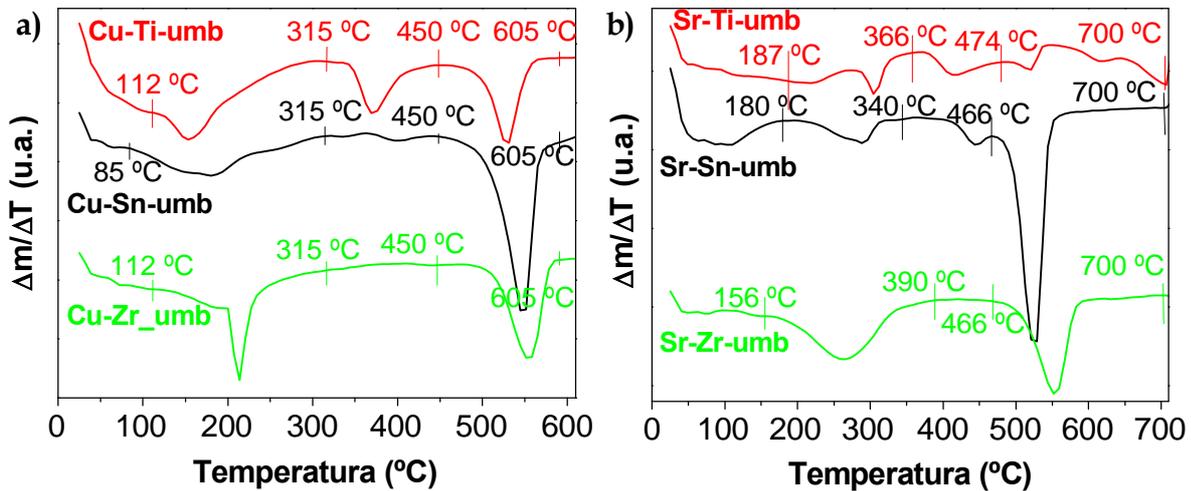


Figura 4-2. DTG de: a) umbitas intercambiadas con Cu^{2+} y b) umbitas intercambiadas con Sr^{2+} .

En la Figura 4-3a se representan los valores de las pérdidas de agua en moles de cada etapa. Por lo general, es difícil predecir que material va a contener mayor cantidad de agua en cada uno de los tramos, debido a que hay un gran número de factores que influyen, como por ejemplo: el radio del catión, el calor de hidratación, la carga, el número total de cationes divalentes en la estructura y la tendencia de adsorción de agua de las muestras sin intercambiar mostrada en el capítulo anterior. Para la mayoría de las muestras intercambiadas, las mayores pérdidas de moles se encuentran en el segundo y cuarto tramo, fundamentalmente para las muestras intercambiadas con Cu^{2+} . Las pérdidas de agua débilmente enlazada (suma de las pérdidas del primer y segundo tramo) de las muestras intercambiadas siguen el siguiente orden: Ti-umb (Sr-1,6; Cu-2,9 moles) > Zr-umb (Sr-1,5; Cu-2,3 moles) > Sn-umb (Sr-1,4; Cu-1,9 moles), diferente al obtenido para las muestras sin intercambiar (Ti-umb > Sn-umb > Zr-umb). Si se suman las moléculas perdidas de agua del tercer y cuarto tramo para las umbitas intercambiadas, las pérdidas siguen el orden: Sn-umb (Sr-2,2 moles; Cu-2,4 moles) > Ti-umb (Sr-1,0 moles; Cu-2,0 moles) > Zr-umb (Sr-0,9 moles; Cu-1,4 moles).

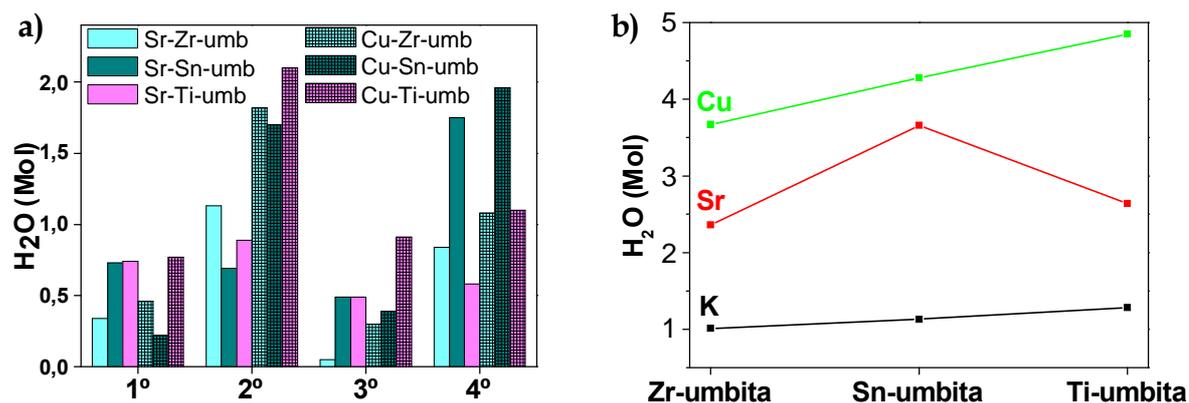


Figura 4-3. (a) Pérdida de agua en cada uno de los saltos de temperatura; (b) pérdida total de agua.

En la Figura 4-3b se observa que la cantidad total de agua eliminada es menor en las umbitas que contienen circonio que en el resto de las umbitas. Se observa también que el contenido de agua aumenta según el intercambio: $K^+ < Sr^{2+} < Cu^{2+}$. Esto es debido a que un catión divalente debe compensar dos sitios de intercambio antes ocupados por cationes K^+ , introduciendo distorsiones y tensiones en la estructura. Todo esto puede provocar la presencia de cationes relativamente separados en la estructura umbítica (es decir, en posiciones no definidas cristalográficamente) con menor impedimento estérico para hidratarse que en la estructura original. Además el calor de hidratación, y por lo tanto la capacidad de hidratación del catión intercambiado también aumenta según el orden: -2100, -1446 y -321 kJ/mol para Cu^{2+} , Sr^{2+} y K^+ , respectivamente.

Complementando esta información con la obtenida en los difractogramas de rayos X, se observa que una mayor adsorción de agua podría asociarse con cationes fuera de posiciones cristalográficas. Esto concuerda con la mayor cristalinidad mostrada para la Zr-umb y la menor para las muestras intercambiadas con Cu^{2+} . Estos resultados hacen pensar que un mayor calor de hidratación crea una fuerza impulsora para la salida de los cationes fuera de las posiciones cristalográficas para hidratarse y así enlazarse con una mayor cantidad de agua.

En las Tabla 4-3 y Tabla 4-4 (fila a) aparecen los valores numéricos de los porcentajes y moléculas de agua perdidas en cada uno de los tramos para todas las muestras intercambiadas. Bortun y cols. [54] ya observaron tres saltos en el circoniosilicato $Na_2Zr_5Si_2O_{15} \cdot 3H_2O$: el primero (50-120 °C) asociado a agua enlazada débilmente en el espacio interlamilar, y los otros dos saltos (120-320 °C) y (320-460

°C) atribuidos a agua alojada en el interior de las cavidades y a agua coordinada con los Na⁺.

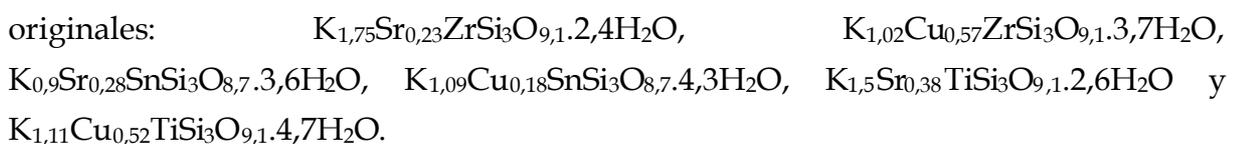
Tabla 4-3. Porcentajes en peso y moléculas de agua por mol de umbita perdidas en las muestras intercambiadas con Sr²⁺: a) en un primer calentamiento hasta 700 °C; b) en un segundo calentamiento hasta 700 °C

		1 ^{er} Pérdida		2 ^a Pérdida		3 ^a Pérdida		4 ^a Pérdida		Total	
		%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.
Sr-Zr-umb	a	1,4	0,4	4,5	1,1	0,2	0,05	3,4	0,8	9,5	2,4
	b	1,1	0,3	2,2	0,5	0	0	0,03	7E-3	3,3	0,8
Sr-Sn-umb	a	2,8	0,7	2,6	0,7	1,9	0,5	6,7	1,7	13,9	3,7
	b	1,0	0,2	2,0	0,5	0	0	0,1	0,03	3,2	0,7
Sr-Ti-umb	a	3,2	0,7	3,9	0,9	1,9	0,4	2,5	0,6	11,4	2,6
	b	0	0	0	0	0,08	0,02	2,0	0,4	2,0	0,4

Tabla 4-4. Porcentajes en peso y moléculas de agua por mol de umbita perdidas en las muestras intercambiadas con Cu²⁺: a) en un primer calentamiento hasta 620°C; b) en un segundo calentamiento hasta 400°C habiendo realizado el primer calentamiento a 400°C

		1 ^{er} Pérdida		2 ^a Pérdida		3 ^a Pérdida		4 ^a Pérdida		Total	
		%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.	%	Molec.
Cu-Zr-umb	a	1,8	0,5	7,1	1,8	1,2	0,3	4,2	1,1	14,3	3,7
	b	0,8	0,2	3,5	0,8	0,4	0,09	---	--	4,7	1,1
Cu-Sn-umb	a	0,8	0,2	6,4	1,7	1,5	0,4	7,4	2,0	16,1	4,3
	b	0,8	0,2	5,0	1,2	0,5	0,1	--	--	6,3	1,5
Cu-Ti-umb	a	3,2	0,8	8,5	2,1	3,7	0,9	4,5	1,1	19,9	4,8
	b	0	--	0	--	0,3	0,1	--	--	0,3	0,2

Combinando los resultados del ICP y del análisis termogravimétrico se puede estimar la fórmula química de las muestras obtenidas al intercambiar las muestras originales:



◆ *Estabilidad térmica*

Las muestras del apartado anterior se sometieron a un segundo análisis termogravimétrico para conocer la reversibilidad del agua después de haber sido rehidratadas durante 12 horas en condiciones ambientales. Los resultados para las umbitas intercambiadas con Cu^{2+} revelan que el agua es totalmente irreversible cuando las muestras se calientan a 620 y 700 °C, por esa razón en la Figura 4-4a se muestran los resultados del análisis termogravimétrico fruto de calentar únicamente hasta 400 °C con una rampa de 5 °C/min las muestras intercambiadas con Cu^{2+} , que ya habían sido calentadas hasta esta misma temperatura. Mientras que para las muestras intercambiadas con Sr^{2+} se muestran los resultados obtenidos al calentar hasta 700 °C (Figura 4-4b). El agua liberada en los dos primeros tramos de temperatura es parcialmente reversible para las umbitas de Sn y Zr intercambiadas con Cu^{2+} . De modo que se recupera un 41,3 % y un 44,5 % del agua liberada en la Cu-Zr-umb en el primer y segundo pico, respectivamente, siendo las cifras análogas para la Cu-Sn-umb un 81,8 % y 70,0 %. Para la Cu-Ti-umb el agua es totalmente irreversible. De las variaciones observadas en la figura 4-4b se infiere que en Sr-Sn-umb y Sr-Zr-umb se vuelve a recuperar parcialmente el agua de los dos primeros saltos: 76,5 % y 46,0 % y 32,9 % y 66,6 %, respectivamente. Sin embargo, para Sr-Ti-umb de nuevo es totalmente irreversible el agua de los dos primeros picos, aunque se recupera parcialmente el agua del último salto (70,7 %). Estos resultados son parecidos a los obtenidos para las muestras isomorfas donde el agua de la Ti-umb era totalmente irreversible (desaparecían los dos primeros picos) pero no así la de las Zr-umb y Sn-umb. La falta de reversibilidad en la adsorción del agua probablemente sea debida a agua situada fuera de posiciones cristalográficas.

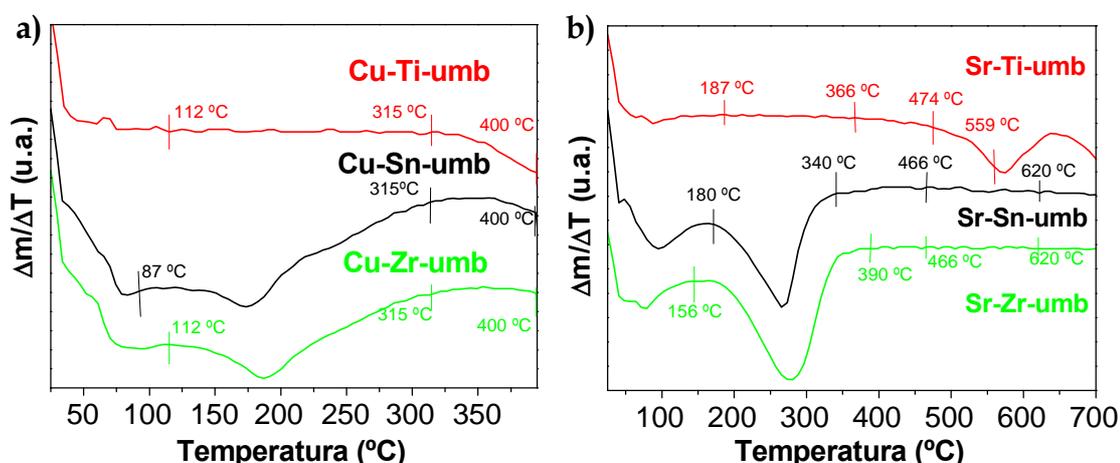


Figura 4-4. DTG de: a) umbitas intercambiadas con Cu^{2+} previamente calentadas a 400 °C; y b) umbitas intercambiadas con Sr^{2+} después de haber sido calentadas a 700 °C.

En las Tabla 4-3 y Tabla 4-4 (fila b) aparecen los valores numéricos de los porcentajes y moléculas de agua de las muestras correspondientes a la figura 4-4.

En la Figura 4-5a se representan los difractogramas de las umbitas intercambiadas con Cu^{2+} calentadas a 300 °C. En la Cu-Ti-umb se observa un importante levantamiento de la línea base y un gran aumento del ruido del difractograma, que a 400 °C (no mostrado) pierde casi todas sus reflexiones. El difractograma de la muestra Cu-Sn-umb calentada a 300 °C presenta un ligero aumento del ruido con respecto al de la muestra sin calentar, mientras que la Cu-Zr-umb conserva su cristalinidad. Las muestras Cu-Sn-umb y Cu-Zr-umb al calentarlas a 700 °C se amortizan completamente.

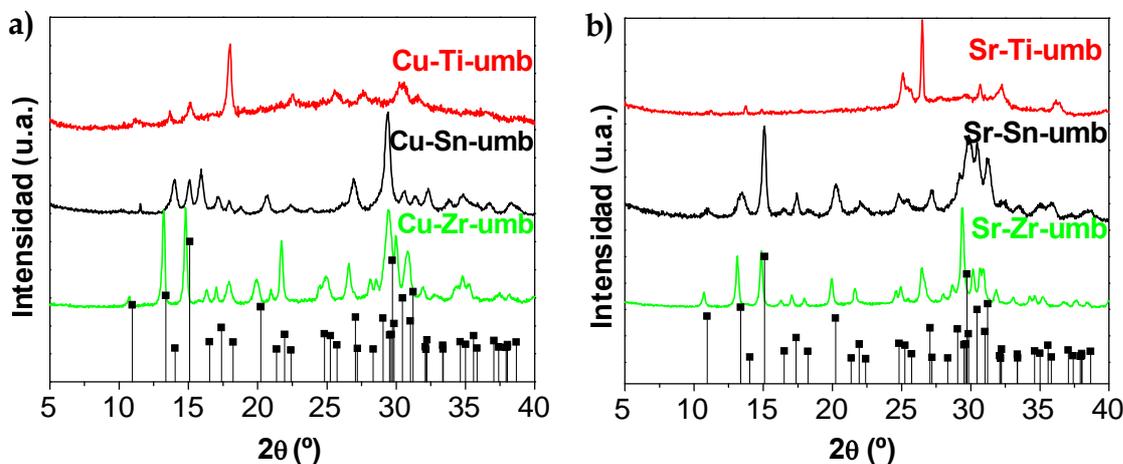


Figura 4-5. Difracción de rayos X de: a) umbitas intercambiadas con Cu^{2+} después de calentarlas a 300 °C; y b) umbitas intercambiadas con Sr^{2+} después de calentarlas a 700 °C.

En la Figura 4-5b se muestran los difractogramas de las muestras intercambiadas con Sr^{2+} y calentadas a 700 °C. En ella se observa un fenómeno parecido al anterior donde: Sr-Ti-umb sufre una gran distorsión de la estructura que ya es observada a 620 °C; Sr-Sn-umb aumenta el ruido del difractograma comenzando a ver cierta pérdida de la cristalinidad; y Sr-Zr-umb que mantiene su cristalinidad. En la Tabla 4-5 se resume la estabilidad térmica de las muestras sintetizadas. Las muestras intercambiadas con Cu^{2+} son las que poseen menor estabilidad térmica, posiblemente, y como ya se ha comentado anteriormente, debido a que parte de los cationes ocupan posiciones no cristalográficas. También las umbitas con Ti poseen menor estabilidad, la cual podría ligarse a su menor volumen de celda. Se podría concluir que cuanto mayor es la cantidad adsorbida de agua menor es la estabilidad térmica de las muestras.

Todos estos resultados hacen pensar que si el agua débilmente enlazada es parcialmente reversible se mantiene la estructura de la umbita (Sr-Zr-umb, Sr-Sn-umb, Cu-Zr-umb y Cu-Sn-umb), mientras que si esta agua no es reversible pero si lo es la más fuertemente enlazada las muestras se vuelven amorfas (Sr-Ti-umb y Cu-Ti-umb) a temperaturas relativamente bajas.

Tabla 4-5. Estabilidad térmica de las muestras sintetizadas

Zr-umb			Sn-umb			Ti-umb		
K ⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺
↑700°C	↑700°C	300-700°C	≈700°C	≈700°C	≈300°C	↓700°C	↓620°C	↓300°C

Valtchev y cols. [80] también indicaron que la estabilidad de la Ti-umb depende del catión de intercambio, y con NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ observaron temperaturas de colapso de 100, 200, 350, 600, 550 y 500 °C, respectivamente. Además cuando las muestras se deshidrataban a 450 °C y de nuevo se rehidrataban determinaron que solo para K, Rb y Cs-Ti-umb el agua eliminada era reversible. La deshidratación a estas temperaturas lleva consigo el colapso de la umbita cuando el K⁺ se sustituye por un catión alcalino de menor tamaño y se estabiliza cuando se introduce un catión mayor. Esto podría estar relacionado con el calor de hidratación que, como se ha sugerido antes, motivaría la salida de la estructura de los cationes con mayor calor de hidratación. Döbelin y Ambruster [81, 123] también estudiaron la estabilidad térmica para distintos intercambios en Ti-umb: la cristalinidad de la Na-Ti-umb se reduce a 500 °C, Cs-Ti-umb es estable hasta 500 °C, la estructura de la Mn-Ti-umb es totalmente amorfa a 300 °C; a 600 °C la estructura de la Sr-Ti-umb comienza a ser amorfa y la de la Rb-Ti-umb se mantiene hasta 600 °C. Aunque en todos los casos un aumento de la temperatura viene acompañado por una amplitud en los picos, un cambio en el volumen de celda e incluso algunas veces cambio del sistema cristalino. Döbelin y Ambruster concluyeron que la estructura más estable era para la umbita que poseía un catión monovalente como catión de compensación con un tamaño intermedio (K⁺, Rb⁺).

4.3 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE CELDA

Para determinar el volumen de celda se llevó a cabo el procedimiento descrito en el apdo. 2.3.2.1 (pag. 38) que consta de dos etapas: el indexado de la muestra y el refinamiento Pawley. Se intentó hallar el volumen de celda de todas las muestras intercambiadas, aunque solo fue posible obtenerlo para Sr-Zr-umb, Sr-Sn-umb y Cu-Zr-umb. Para el resto de las muestras las medidas de similaridad obtenidas fueron muy elevadas, a pesar de los intentos de variar los picos indexados, seguir distintas estrategias del refinamiento Pawley, o de modificar los valores de los parámetros estructurales e instrumentales. Estos resultados están ligados a la baja calidad de los correspondientes difractogramas: ensanchamiento de los picos para las Sn-umbitas intercambiadas dificultando su indexado, y lo mismo en el caso de las Ti-umbitas intercambiadas, para cuya forma potásica de partida ya fue muy costoso obtener el volumen de celda.

4.3.1 INDEXADO DE LA MUESTRA

Como ya se ha comentado anteriormente el indexado consiste en identificar los picos de los difractogramas ($\theta = 10-40^\circ$) para después relacionarlos con un sistema cristalino y un grupo espacial. Se especificaron las mismas condiciones que para las muestras isomorfas: la mínima amplitud de los picos escogida fue 5 % y se usó el método de Savitsky-Golay identificando 28 picos para Sr-Zr-umb, 23 picos para Sr-Sn-umb y 24 para Cu-Zr-umb. De esta manera se determinó el sistema ortorrómbico con grupo espacial $P2_12_12_1$ para las tres umbitas y los parámetros de celda que se muestran en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6. Parámetros de celda obtenidos mediante el indexado

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	FOM
Zr-umb	K ₂ ZrSi ₃ O ₉ .1,0H ₂ O	10,29	13,32	7,18	985	22,4
Sr-Zr-umb	K _{1,75} Sr _{0,23} ZrSi ₃ O ₉ .1,2,4H ₂ O	10,35	13,46	7,22	1006	4,5
Cu-Zr-umb	K _{1,02} Cu _{0,57} ZrSi ₃ O ₉ .1,3,7H ₂ O	10,31	13,27	7,25	992	9,3
Sn-umb	K ₂ SnSi ₃ O ₉ .1,1H ₂ O	10,07	13,08	7,14	941	11,0
Sr-Sn-umb	K _{0,9} Sr _{0,28} SnSi ₃ O ₈ .7,3,6H ₂ O	10,3	13,0	6,3	841	5,0
Ti-umb	K ₂ TiSi ₃ O ₉ .1,3H ₂ O	9,9	12,9	7,1	908	12,5

Estos parámetros se utilizan como valores iniciales en el refinamiento Pawley. Los valores de las figuras de mérito obtenidas son más bajos (menos probables) que los obtenidos por las muestras sin intercambiar debido a la distorsión que causa el sustituir un catión con un tamaño determinado por otro con distinto tamaño, distinta carga y distinto grado de hidratación.

4.3.2 REFINAMIENTO PAWLEY

Mediante el refinamiento Pawley se determinaron los parámetros de celda, los instrumentales y los de la muestra. En la Tabla 4-7 aparecen los parámetros de celda acompañados de la medida de similaridad. Como se había sugerido viendo los desplazamientos en los difractogramas, al intercambiar el K^+ por Sr^{2+} o Cu^{2+} se produce un aumento del volumen de celda que lleva consigo una expansión en todas las direcciones a pesar de intercambiar un catión de mayor tamaño por otro de menor tamaño. El volumen aumenta en un 2,3, un 2,4 y un 2,1 % con respecto a la muestra sin intercambiar para Sr-Zr-umb, Cu-Zr-umb y Sr-Sn-umb, respectivamente. En la dirección “b” es donde se produce un menor aumento en el volumen de celda. En las Zr-umbitas intercambiadas las longitudes “a” y “c” aumentan en el mismo grado, por lo que posiblemente crezcan los tamaños de poros en esa dirección. Mientras para la Sr-Sn-umb el cambio más importante se produce a lo largo del eje “a” (2 %), así que se puede suponer que los canales que más habrán variado su tamaño serán los que corren perpendiculares al eje “a”, es decir, los canales de 6, 8 y 7 miembros.

Tabla 4-7. Parámetros de celda obtenidos mediante el refinamiento Pawley

		a (Å)	b (Å)	c(Å)	V(Å ³)	R _{wp} (%)
Zr-umb	K₂ZrSi₃O₉.1,0H₂O	10,30	13,34	7,20	990	4,68
Sr-Zr-umb	K_{1,75}Sr_{0,23}ZrSi₃O₉.1,2,4H₂O	10,40	13,40	7,26	1012	7,67
Cu-Zr-umb	K_{1,02}Cu_{0,57}ZrSi₃O₉.1,3,7H₂O	10,39	13,36	7,30	1014	11,07
Sn-umb	K₂SnSi₃O₉.1,1H₂O	10,08	13,11	7,14	944	4,7
Sr-Sn-umb	K_{0,9}Sr_{0,28}SnSi₃O_{8,7}.3,6H₂O	10,28	13,12	7,15	963,83	10,44
Ti-umb	K₂TiSi₃O₉.1,3H₂O	9,86	12,90	7,12	906,26	9,81

No existen grandes cambios entre los valores de los parámetros de celda obtenidos por el indexado y por el refinamiento Pawley, a excepción del parámetro

“c” para Sr-Sn-umb, donde el valor obtenido mediante el indexado era muy bajo. Se fueron haciendo sucesivos refinamientos de tal manera que se tomaba como valor inicial del refinamiento los parámetros de celda finales del último refinamiento hasta llegar al valor dado con un valor de similaridad bajo (estructura más probable).

En la Figura 4-6 se muestran los difractogramas experimentales y simulados que dan los parámetros de celda, grupo espacial, sistema cristalino, parámetros instrumentales y estructurales obtenidos. Como era de esperar, la Sr-Zr-umb es la que posee menor diferencia entre los difractogramas experimental y simulado (color negro), como viene reflejado en la medida de similaridad.

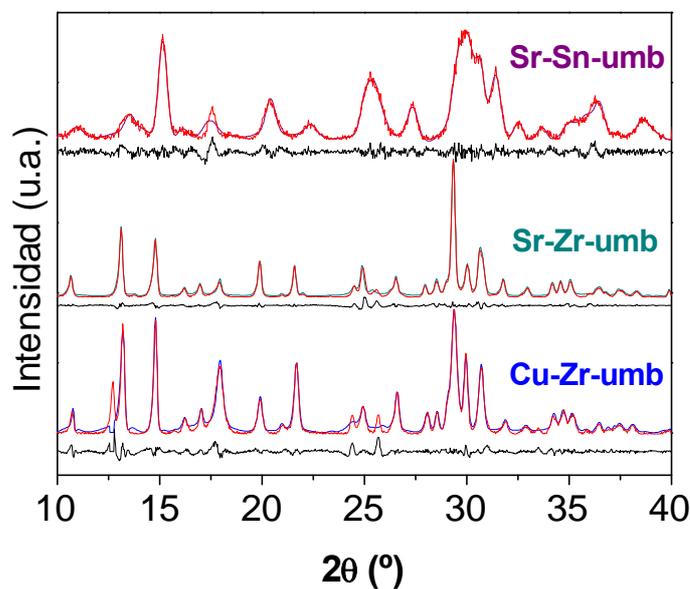


Figura 4-6. Comparación de los difractogramas simulados con los difractogramas experimentales: — difractograma experimental de Sr-Zr-umb; — difractograma experimental de Sr-Sn-umb; — difractograma experimental de Cu-Zr-umb; — difractograma simulado de la umbita correspondiente y — diferencia entre el difractograma simulado y el experimental.

Para las muestras intercambiadas solo se pudo determinar el volumen de celda y no la posición de los átomos, puesto que el programa Ms-Modeling no permite introducir como dato la ocupancia de más de un catión de distinta naturaleza en una misma posición. Además Döbelin y Ambruster [81] indicaron que al intercambiar el K^+ de la Ti-umb por cationes monovalentes es fácil distinguir la posición de los cationes y de las moléculas de agua, pero si el intercambio se lleva a cabo con cationes divalentes las moléculas de agua y los cationes se encuentran compartiendo posiciones, llevando consigo una relación variable de H_2O/Sr^{2+} lo que provoca una mayor distorsión en la estructura, lo que también se ha visto aquí. Existen diferentes propuestas de dónde alojar los cationes y moléculas de agua. Por

ejemplo, Döbelin y Ambruster determinaron que los cationes de Cs^+ y K^+ solo podían alojarse en dos posiciones M1 y M2 (Figura 3-12a); mientras que Poojary y cols. [105], como ya se ha comentado anteriormente, establecieron que, al intercambiar el K^+ por Cs^+ en Zr-umb, el mayor contenido de Cs^+ se encontraba en la posición M2 y el resto era K^+ , en M1 se encontraba mayoritariamente K^+ pero también podía haber moléculas de agua, y en M3 Cs^+ y agua. Además, los cationes y moléculas de agua en los sitios M1 y M3 deberían satisfacer los contactos catión-agua y evitar los catión-catión, de tal manera que cuando en la posición M3 se encuentra un catión de Cs^+ los sitios vecinos M1 tienen que estar ocupados por moléculas de agua. Más información sobre las posiciones de los cationes intercambiados fue dada por Valtchev y cols. [80] que indicaron que los pequeños cationes con alto grado de hidratación (Li^+) ocupan preferencialmente la posición M1, donde el volumen libre es mayor; sin embargo, los cationes de mayor tamaño (Rb^+) tenderían a ocupar la posición M2, donde las distancias entre el oxígeno de la estructura y el catión son menores.

CONCLUSIONES

5



5 μm



5 CONCLUSIONES

La sustitución isoestructural en conjunción con el intercambio iónico permite preparar los siguientes materiales con estructura tipo umbita: $K_2ZrSi_3O_9 \cdot 1,0H_2O$, $K_2SnSi_3O_9 \cdot 1,1H_2O$, $K_2TiSi_3O_9 \cdot 1,3H_2O$, $K_{1,75}Sr_{0,23}ZrSi_3O_{9,1,2,4}H_2O$, $K_{1,02}Cu_{0,57}ZrSi_3O_{9,1,3,7}H_2O$, $K_{0,9}Sr_{0,28}SnSi_3O_{8,7,3,6}H_2O$, $K_{1,09}Cu_{0,18}SnSi_3O_{8,7,4,3}H_2O$, $K_{1,5}Sr_{0,38}TiSi_3O_{9,1,2,6}H_2O$ y $K_{1,11}Cu_{0,52}TiSi_3O_{9,1,4,7}H_2O$. A continuación se resumen las principales conclusiones de la caracterización y determinación de la estructura de estos materiales:

◆ Un método que combina las técnicas comunes de indexado y refinamiento con técnicas de minimización y cálculo de energía permite la determinación del volumen de celda y las posiciones de los átomos de los materiales sintetizados en este trabajo. En este proceso hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

▪ Apenas varían los valores de volúmenes de celda obtenidos mediante el refinamiento Rietveld y los obtenidos por el refinamiento Pawley, por lo que este último sería suficiente.

▪ La bondad de las estructuras finales depende en gran medida del modelo inicial de estructura, obteniendo mejores resultados cuanto más parecida es la estructura inicial a la estructura final. En los casos donde el modelo elegido se aleja de la estructura real tiene una gran importancia la forma y el orden de definir los grupos de movimiento. En estos casos se obtienen mejores resultados al definir primero grupos de movimiento con bajo grado de libertad.

◆ El volumen de celda de una estructura varía en función tanto de los cationes estructurales (Zr, Sn, Ti) como de compensación (K^+ , Sr^{2+} , Cu^{2+}). El volumen de celda disminuye según el orden: Zr-umb>Sn-umb>Ti-umb y al intercambiar el K^+ por Sr^{2+} o Cu^{2+} se obtienen volúmenes de celda mayores. Sin embargo, un aumento en el volumen de celda no significa una expansión de todos los canales, sino que los átomos se redistribuyen en la nueva celda produciendo tanto aumentos como disminuciones de sus anchuras. Aunque el aumento del volumen de celda sí significó un aumento de la adsorción de NH_3 (Zr-umb>Sn-umb>Ti-umb).

◆ El TPD de NH_3 de la muestra Zr-umb indica la existencia de dos sitios activos con calores de adsorción de 52,9 kJ/mol y 65,5 kJ/mol. Esto concuerda con la presencia de dos picos encontrados en los análisis termogravimétricos de las muestras sin intercambiar, uno asociado con agua débilmente adsorbida y otro con agua más fuertemente adsorbida. En las muestras intercambiadas, además de estos picos, aparecen dos picos más a temperaturas superiores de 400 °C, que podrían corresponder a agua asociada con el nuevo catión o alojada en vacantes formadas al intercambiar un catión monovalente por uno divalente.

◆ Las estructuras sintetizadas son estables hasta una determinada temperatura, cuando el agua perdida en los dos primeros saltos a dicha temperatura (correspondientes al rango de 30-375 °C) se recupera parcialmente a temperatura ambiente. Este hecho depende del catión estructural y del de compensación. Dentro de los materiales isomorfos la estabilidad térmica aumenta según $\text{Ti-umb} < \text{Sn-umb} < \text{Zr-umb}$. La estabilidad térmica disminuye al incorporar cationes divalentes (Sr^{2+} , Cu^{2+}), en especial con el Cu^{2+} . Por tanto, el material menos estable de los materiales sintetizados es Cu-Ti-umb (<300 °C). El material más estable corresponde a Zr-umb, tanto con K^+ como con Sr^{2+} , que mantienen su estructura por encima de 700 °C. Estos tienen una parte importante de hidratación reversible.

◆ Las umbitas intercambiadas con Cu^{2+} poseen mayor cantidad de agua, seguidas por las umbitas intercambiadas con Sr^{2+} . Este comportamiento es de esperar puesto que al intercambiar un catión monovalente por un catión divalente se produce un aumento del espacio libre en la estructura y, además, el calor de hidratación de los cationes de Cu^{2+} es mayor que el del Sr^{2+} y K^+ tendiendo que alojar mayor cantidad de agua.

◆ Estas mayores capacidades de hidratación se asocian con muestras de menor cristalinidad y estabilidad térmica, como se ha evidenciado mediante difracción de rayos X, y sugieren la salida de los cationes de compensación fuera de posiciones cristalográficas para poder albergar mayor cantidad de agua como requiere su mayor calor de hidratación.

BIBLIOGRAFÍA

6

5 μm



6 BIBLIOGRAFÍA

1. Rocha J.; Anderson M.W.: "Microporous titanosilicate and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801-818 (2000).
2. Rocha, J.; Lin, Z.: "Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates", *Rev. Mineral. Geochem.*, 57, 173-201 (2005).
3. Kuznicki S.M.: "Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites" *US Pat.* 4.853.202 (1989).
4. Kuznicki S. M.; Madon R.; Koermer G.S.; Thrush K.A.: "Large-pored molecular sieves and their use as catalysts and ion exchangers", *Eur. Pat.* 0405978A1 (1990).
5. Anderson M.W.; Terasaki O.; Ohsuna T.; Philippou A.; MacKay S.P.; Ferreira A.; Rocha J.; Lidin S.: "Structure of the microporous titanosilicate ETS-10", *Nature*, 367, 347-351 (1994).
6. Noh S.H.; Kim S.D.; Chung Y.J.; Park J.W.; Moon D.K.; Hayhurst D.T.; Kim W.J.: "The effects of (Na+K)/Na molar ratio and kinetic studies on the rapid crystallization of a large pored titanium silicate, ETS-10 using cost efficient titanium oxysulfate, TiOSO₄ under stirring", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 88, 197-204 (2006).
7. Valtchev V.: "Influence of different organic-bases on the crystallization of titanium silicate ETS-10", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3, 261-262 (1994).
8. Valtchev V.; Mintova S.: "Synthesis of titanium silicate ETS-10: The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics", *Zeolites*, 14, 697-700 (1994).
9. Pavel C.C.; de Luca P.; Bilba N.; Nagy J.B.; Nastro A.: "On the crystallization mechanism of ETS-10 titanosilicate synthesized in gels containing TAABr", *Thermochim. Acta*, 435, 213-221 (2005).
10. Kim W.J.; Kim S.D.; Jung H.S.; Hayhurst D.T.: "Compositional and kinetic studies in the crystallization of ETS-10 in the presence of various organics", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 56, 89-100 (2002).
11. Das T.K.; Chandwadkar A.J.; Budhkar A.P.; Belhekar A.A.; Sivasanker S.: "Studies on the synthesis of ETS-10 I: Influence of synthesis parameters and seed content", *Micropor. Mater.*, 4, 195-203 (1995).
12. Das T.K.; Chandwadkar A.J.; Budhkar A.P.; Sivasanker S.: "Studies on the synthesis of ETS-10 II. Use of organic templates", *Micropor. Mater.*, 5, 401-410 (1996).
13. Lv L.; Su F.; Zhao X.S.: "A reinforced study on the synthesis of microporous titanosilicate ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 76, 113-222 (2004).

14. Yang X.; Paillaud J.L.; Van Breukelen H.F.W.J.; Kessler H.; Dupray E.: "Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 with TiF_4 o TiO_2 ", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 46, 1-11 (2001).
15. Nastro A.; Hayhurst D.T.; Kuznicki S.M.: "Synthesis of titanium molecular sieve ETS-10 and ETS-4", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 98, 22-23 (1995).
16. Ji J.; Yilmaz B.; Warzywoda J.; Sacco A.: "Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $Ti(SO_4)_2$ ", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 81, 1-10 (2005).
17. Kim W.J.; Lee M.C.; Yoo J.C.; Hayhurst D.T.: "Study on the rapid crystallization of ETS-4 and ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41, 79-88 (2000).
18. Kuznicki S.M.: "Preparation of small-pores crystalline titanium molecular sieve zeolites", *US Pat.* 4938939 (1990).
19. Yilmaz B.; Miraglia P.Q.; Warzywoda J.; Sacco A.: "Synthesis of titanosilicate ETS-4 with controlled morphology and investigation of its crystallization kinetics", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 71, 167-175 (2004).
20. Nair S.; Jeong H.K.; Chandrasekaran A.; Braunbarth C.M.; Tsapatsis M.; Kuznicki S.M.: "Synthesis and structure determination of ETS-4 single crystals", *Chem. Mater.*, 13, 4247-4254 (2001).
21. Philippou A.; Anderson M.W.: "Structural investigation of ETS-4", *Zeolites*, 16, 98-107 (1996).
22. Cruciani G.; Luca P.; Nastro A.; Pattison P.: "Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 21, 143-153 (1998).
23. Kuznicki S.M.; Bell A.V.; Nair S.; Hillhouse H. W.; Jacobinas R.M.; Braunbarth C.M.; Toby B.H.; Tsapatsis M.: "A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules", *Nature*, 412, 720-724 (2001).
24. Pavel C.C.; Vuono D.; Catanzaro L.; de Luca P.; Bilba N.; Nastro A.; Nagy J.B.: "Synthesis and characterization of the microporous titanosilicate ETS-4 and ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 56, 227-239 (2002).
25. Jilmaz B.; Warzywoda J.; Sacco A.: "Synthesis of large ETS-4 crystal in the Na and Na/K systems: The effects of alkali metal ion and synthesis mixture alkalinity", *J. Cryst. Growth*, 271, 325-331 (2004).
26. Marathe R.P.; Srinivasan M.P.; Farooq S.: "Effect of Si: Ti ratio on energetic heterogeneity in ETS-4", *Chem. Eng. Sci.*, 59, 6021-6025 (2004).
27. Mintova S.; Valtchev V.; Angelova S.; Konstantinov L.: "Kinetic investigation of the effect of Na, K, Li and Ca on the crystallization of titanium silicate ETS-4", *Zeolites*, 18, 269-273 (1997).

28. Xu H.; Zhang Y.; Navrotsky A.: "Enthalpies of formation of microporous titanosilicate ETS-4 and ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 47, 285-291 (2001).
29. Ferdov S.; Lin Z.; Ferrerira R.; Correira M.: "Hydrothermal synthesis, structural and spectroscopic studies of vanadium substituted ETS-4", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 110, 436-441 (2008).
30. Coutinho D.; Losilla J.A.; Balkus K.J.: "Microwave synthesis of ETS-4 and ETS-4 thin films", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90, 229-236 (2006).
31. Yilmaz B.; Shattuck K.G.; Miraglia P.Q.; Warzywoda J.; Sacco A.: "Synthesis of titanosilicate ETS-4 utilizing organic precursors", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, 763-769 (2004).
32. Miraglia P.Q.; Yilmaz B.; Warzywoda J.; Bazzana S.; Sacco A.: "Morphological and surface analysis of titanosilicate ETS-4 synthesized hydrothermally with organic precursor", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 69, 71-76 (2004).
33. Lin Z.; Rocha J.; Brandao P.; Ferreira A.; Esculcas A.P.; Pedrosa de Jesus J.; Philippou A.; Anderson M.W.: "Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkvilksite, and other titanosilicates", *J. Phys. Chem. B*, 101, 7114-7120 (1997).
34. Mihailova B.; Valtchev V.; Mintova S.; Konstantinov L.: "Characterization of water in microporous titanium silicates", *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 1303-1304 (1997).
35. Bortun A.I.; Bortun L.N.; Poojary D.M.; Xiang O.; Clearfield A.: "Synthesis, characterization, and ion exchange behaviour of a framework potassium titanium trisilicate $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ and its protonated phases", *Chem. Mater.*, 12, 294-305 (2000).
36. Liu X.; Shang M.; Thomas J.K.: "Synthesis and structure of a novel microporous titanosilicate (UND-1) with a chemical composition of $Na_{2.7}K_{5.3}Ti_4Si_{12}O_{36}4H_2O$ ", *Micropor. Mater*, 10, 273-281 (1997).
37. Liu Y.; Du H.; Xu Y.; Ding H.; Pang W.; Yue Y.: "Synthesis and characterization of a novel microporous titanosilicate with a structure of penkvilksite-1M", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28, 511-517 (1999).
38. Anderson, M.W.; Terasaki, O.; Ohsuna, T.; O'Malley, P.J.; Philippou, A.; Mackay, S.P.; Ferreira, A.; Rocha, J.; Lidin, S.: "Microporous titanosilicate ETS-10: A structural survey", *Philos. Mag. B*, 71, 831-841 (1995).
39. Roberts M.A.; Sankar G.; Thomas J.M.; Jones R.H.; Du H.; Chen J.; Pang W.; Xu R.: "Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium", *Nature*, 381, 401-404 (1996).
40. Du H.B.; Chen J.S.; Pang W.Q.: "Synthesis and characterization of a novel layered titanium silicate JDF-L1", *J. Mater. Chem.*, 6, 1827-1830 (1996).

41. Dadachov, M.S.; Rocha, J.; Ferreira, A.; Lin, Z.; Anderson, M.W.: "Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{TiO}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]\cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ ", *Chem. Commun.*, 2371-2372 (1997).

42. Chapman D.M.; Roe A.L.: "Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials", *Zeolites*, 10, 730-737 (1990).

43. Behrens E.A.; Poojary D.M.; Clearfield A.: "Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicate, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) structural analogues of the mineral pharmacosiderite", *Chem. Mater.*, 8, 1236-1244 (1996).

44. Ferdov S.; Lengauer C.; Petrov O.; Kostov-tytin V.: "A rapid method for low-temperature synthesis of the Na analogue of the microporous titanosilicate GTS-1", *J. Mater. Sci.*, 39, 4343-4344 (2004).

45. Poojary D.M.; Cahill R.A.; Clearfield A.: "Synthesis, crystal-structure, and ion-exchange properties of a novel porous titanosilicate", *Chem. Mater.*, 6, 2364-2368 (1994).

46. Luca V.; Hann J.V.; Smith M.E.; James M.; Mitchell D.R.G.; Barlett J.R.: "Nb-substitution and Cs^+ ion-exchange in the titanosilicate sitinakite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55, 1-13 (2002).

47. Möller T.; Harjula R.; Lehto J.: "Ion-exchange of ^{85}Sr , ^{134}Cs and ^{57}Co in sodium titanosilicate and the effect of cristallinity on selectivity", *Separ. Purf. Method*, 28, 13-23 (2002).

48. Rocha J.; Brandao P.; Lin Z.; Esculcas A.P.; Ferreira A.; Anderson M.W.: "Synthesis and structural studies of microporous titanium-niobium-silicates with the structure of nenadkevichite", *J. Phys. Chem.*, 100, 14978-14983 (1996).

49. Rocha, J.; Ferreira, P.; Lin, Z.; Agger, J.R.; Anderson, M.W.: "Synthesis and characterisation of a microporous zirconium silicate with the structure of petarasite", *Chem. Commun.*, 1269-1270 (1998).

50. Lin Z.; Rocha J.; Ferreira P.; Thursfield A.; Agger J.; Anderson M.W.: "Synthesis and structural characterization of microporous framework zirconium silicates"; *J. Phys. Chem. B*, 103, 957-963 (1999).

51. Jale S.R.; Ojo A.; Fitch F.: "Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra", *Chem. Commun.*, 411-412 (1999).

52. Ferreira P.; Ferreira A.; Rocha J.; Soares M.R.: "Synthesis and structural characterization of zirconium silicates", *Chem. Mater.*, 13, 355-363 (2001).

53. Ferdov S.; Kolitsch U.; Petrov O.; Kostov-Kytin V.; Lengauer C.; Tillmanns E.: "Synthesis and crystal structure of a new microporous zirconosilicate MCV-2", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 81, 79-86 (2005).

54. Bortun A.I.; Bortun L.; Clearfield A.: "Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties", *Chem. Mater.*, 9, 1854-1864 (1997).
55. Ferrerira A.; Lin Z.; Rocha J.; Morais C.M.; Lopes M.; Fernandez C.: "Ab initio structure determination of a small-pore framework sodium stannosilicate", *Inorg. Chem.*, 40, 3330-3335 (2001).
56. Lin Z.; Rocha J.; Valente A.: "Synthesis and characterisation of a framework microporous stannosilicate", *Chem. Commun.*, 2489-2490 (1999).
57. Ferrerira A.; Lin Z.; Soares M.R.; Rocha J.: "Ab initio structures determination of novel small-pore metal silicates: Knots-and-crosses structures", *Inorg. Chim. Acta*, 356, 19-26 (2003).
58. Lin Z.; Rocha J.; Pedrosa de Jesus J.D.; Ferrerira A.: "Synthesis and structure of a novel microporous framework stannosilicate", *J. Mater. Chem*, 10, 1353-1356 (2000).
59. Millini R.; Carati A.; Bellusi G.; Cruciani G.; Parker W.O.; Rizzo C.; Zanardi S.: "Synthesis, characterization and crystal structure of EMS-2 a novel microporous stannosilicate", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 43-49 (2007).
60. Lin Z.; Rocha J.: "Synthesis and characterisation of a stannosilicate with the structure of penkvilsite-1M", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94, 173-178 (2006).
61. Rey Lo F.; Lii K.H.: "High temperature, high pressure hydrothermal synthesis and characterization of a new framework stannosilicate: $Cs_2SnSi_3O_9$ ", *J. Solid. State. Chem.*, 178, 1017-1022 (2005).
62. Rocha J.; Brandao P.; Lin Z.; Anderson M.W.; Alfredsson V.; Terasaki O.: "The first large-pore vanadosilicate framework containing hexacoordinated vanadium", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 100-102 (1997).
63. Brandao P.; Philippou A.; Hanif N.; Ribeiro P.; Ferrerira A.; Anderson M.W.; Rocha J.: "Synthesis and characterization of two novel large-pore crystalline vanadosilicates", *Chem. Mater.*, 14, 1053-1057 (2002).
64. Wang X.; Liu L.; Jacobson A.J.: "The novel open-framework vanadium silicates $K_2(VO)(Si_4O_{10}) \cdot H_2O$ (VSH-1) and $Cs_2(VO)(Si_6O_{14}) \cdot 3H_2O$ (VSH-2)", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40, 2174-2176 (2001).
65. Wang X.; Liu L.; Jacobson A.J.: "Open-framework and microporous vanadium silicates", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7812-7820 (2002).
66. Huang J.; Wang X.; Liu L.; Jacobson A.J.: "Synthesis and characterization of an open framework vanadium silicate (VSH-16Na)", *Solid State Sci.*, 4, 1193-1198 (2002).
67. Anderson M.W.; Rocha J.; Lin Z.; Philippou A.; Orion I.; Ferrerira A.: "Isomorphous substitution in the microporous titanosilicate ETS-10", *Micropor. Mater.* 6, 195-204 (1996).

68. Anderson M.W.; Philippou A.; Lin Z.; Ferreira A.; Rocha J.: "Al, Ti, avoidance in the microporous titano-aluminosilicate ETAS-10", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 1003-1005 (1995).
69. Eldewik A.; Howe R.F.: "Cobalt substitution in ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 65-71 (2001).
70. Pavel C.C.; Vuano D.; de Luca P.; Bilba N.; Nagy J.B.; Nastro A.: "Synthesis and characterization of ET(P)S-4 and ET(P)S-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 80, 263-268 (2005).
71. Brandao P.; Philippou A.; Valente A.; Rocha J.; Anderson M.: "Synthesis and characterisation of chromium-substituted ETS-10", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1773-1777 (2001).
72. Tripathi A.; Medvedev D.; Delgado J.; Clearfield A.: "Optimizing Cs- exchanged in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge", *J. Solid. State. Chem.*, 177, 2903-2915 (2004).
73. Ferdov S.; Lin Z.; Ferrerira R.A.: "Incorporation of mixed valence vanadium in the microporous titanosilicate AM-2", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 363-368 (2006).
74. Lv L.; Wang K.; Zhao X.S.: "Effect of operating conditions on the removal of Pb²⁺ by microporous titanosilicate ETS-10 in a fixed-bed column", *J. Colloid. Interf. Sci.*, 305, 218-225 (2007).
75. Lv L.; Hor M.P.; Su F.; Zhao X.S.: "Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions on microporous titanosilicate ETS-10", *J. Colloid. Interf. Sci.*, 287, 178-184 (2005).
76. Lin Z.; Rainho J.P.; Domingues J.; Carlos L.D.; Rocha J.: "Photoluminescent films of microporous titanosilicate ETS-10 doped with europium (III)", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79, 13-19 (2005).
77. Goa Y.; Wu P.; Tatsumi T.: "Liquid-phase Knoevenagel reactions over modified basic microporous titanosilicate ETS-10", *J. Catal.*, 224, 107-114 (2004).
78. Uma S.; Rodrigues S.; Martyanov I.; Klabunde K.: "Exploration of photocatalytic activities of titanosilicate ETS-10 and transition metal incorporated ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67, 181-187 (2004).
79. Vilardi D.; de Luca P.; Vuono D.; Nagy J.B.; Nastro A.: "Ionic exchange and thermal and characterisation of different cation exchanged forms of ETS-4", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, 1924-1934 (2004).
80. Valtchev V.; Paillaud J.L.; Mintova S.; Kessler H.: "Investigation of the ion-exchanged forms of the microporous titanosilicate K₂TiSi₃O₉·H₂O", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32, 287-296 (1999).
81. Döbelin N.; Ambruster T.: "Microporous titanosilicate AM-2: Ion-exchange and thermal stability", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 99, 279-287 (2007).

82. Lopes C.B.; Otero M.; Coimbra J.; Pereira E.; Rocha J.; Lin Z.; Duarte A.: "Removal of low concentration Hg^{2+} from natural waters by microporous and layered titanosilicates", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 325-332 (2007).
83. Lv L.; Su F.; Zhao X.S.: "Incorporation of hybrid elements into microporous titanosilicate ETS-10: An approach to improving its adsorption properties toward Pb^{2+} ", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 355-362 (2007).
84. Choi J. H., Kim S.D.; Noh S.H.; Oh S.J.; Kim W.J.: "Adsorption behaviors of nano-sized ETS-10 and Al-substituted-ETAS-10 in removing heavy metals ions, Pb^{2+} and Cd^{2+} ", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 87, 163-169 (2005).
85. Choi J.H.; Kim S.D.; Kwon Y.J.; Kim W. J.: "Adsorption behaviors of ETS-10 and its variant ETAS-10 on the removal of heavy metals Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} from a waste water", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96, 157-167 (2006).
86. Koupsi Y.; Dyer A.: "Sorption of ^{60}Co on a synthetic titanosilicate analogue of the mineral penkvilksite-2O and antimonysilicate", *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 247, 1, 209-219 (2001).
87. Popa K.; Pavel C.C.; Bilba N.; Cecal A.: "Purification of waste waters containing $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{115\text{m}}\text{Cd}^{2+}$ and $^{203}\text{Hg}^{2+}$ radioactive ions by ETS-4 titanosilicate", *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 269, 155-160 (2006).
88. Clearfield A.: "Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates", *Solid State Sci.*, 3, 103-112 (2001).
89. Behrens. E.A.; Clearfield A.: "Titanium silicates, $\text{M}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions", *Micropor. Mater.*, 11, 65-75 (1997).
90. Philippou A.; Naderi M.; Rocha J.; Anderson M.W.: "Dehydration of t-butanol over basic ETS-10, ETAS-10 and AM-6 catalyst", *Catal. Lett.*, 53, 221-224 (1998).
91. Goa Y.; Yoshitake H.; Wu P.; Tatsumi T.: "Controlled detitanation of ETS-10 materials through the post-synthetic treatment and their applications to the liquid-phase epoxidation of alkenes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 70, 93-101 (2004).
92. Lin Z.; Rocha J.; Navajas A.; Téllez A.; Coronas J.; Santamaría J.: "Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67, 79-89 (2004).
93. Braunbarth C.M.; Boudreau L.C.; Tsapatsis M.: "Synthesis of ETS-4/ TiO_2 composite membranes and their pervaporation performance", *J. Membrane. Sci.*, 174, 31-42 (2000).
94. Kita, H.; Li, X.; Takei, K.; Zhang, X.; Okamoto, K.: "Synthesis of highly acid-resistant zeolite membranes and their permeation properties"; Proceedings of the 8th International conference on inorganic membranes; Akin, F. and Lin, Y. (Eds); Cincinnati, USA, 250-253 (2004).

95. Guan G.; Kusakabe K.; Morooka S.: "Synthesis and permeation properties of ion-exchanged ETS-4 tubular", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 50, 109-120 (2001).
96. Tiscornia, I.; Lin, Z.; Rocha, J.; Téllez, C.; Coronas, J.; Santamaría, J.: "Preparation of titanosilicate ETS-10 and vanadosilicate AM-6 membranes", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158, 423-430 (2005).
97. Sebastián. V.; Lin Z.; Rocha J.; Téllez C.; Santamaría J.; Coronas J.: "Synthesis, characterization and hydrogen separation ability of Sn- and Ti-silicate umbite membranes", *Chem. Mater.*, 18, 2472-2479 (2006).
98. Ji Z.; Warzywoda J.; Sacco A.: "Titanosilicate ETS-10 thin film preparation on fused silica optical fibers", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 279-287 (2007).
99. Ferdov S.; Ferreira R.A.; Lin Z.: "Photoluminescence of Eu³⁺ -doped nanosized microporous titanosilicate- A structural analogue of the mineral pharmacosiderite", *J. Alloy. Compd.*, 451, 125-127 (2008).
100. Lin Z.; Domingues J.P.; Rocha J.; Carlos L.D.: "A zirconosilicate system suitable for lanthanide framework incorporation", *J. Lumin*, 122, 902-904 (2007).
101. Rainho J.P.; Ananias D.; Lin. Z.; Ferrerira A.; Carlos L.D.; Rocha J.: "Photoluminescence and local structure of Eu(III)-doped zirconium silicates", *J. Alloy. Compd*, 374, 185-189 (2004).
102. Pertierra P.; Salvadó M.A.; García-Granda S.; Bortun A.I.; Khainakov S.A.; García J.R.: "Hydrothermal synthesis and structural characterization of framework microporous mixed tin-zirconium silicates with the structure of umbite", *Inorg. Chem. Commun.* 5, 824-828 (2002).
103. Pertierra, P.; Salvadó, M.A; García-Granado, S.; Khainakov, S.A.; García, J.R: "Thermal behavior of K₂MSi₃O₉.H₂O with the structure of umbite and kostylevite (M=Pb) minerals", *Thermochim. Acta*, 423, 113-119 (2004).
104. Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J.: "Química analítica cualitativa", Ed. Paraninfo (1989).
105. Poojary, M.D.; Bortun, I.A.; Bortun, L.N.; Clearfield, A.: "Syntheses and X-ray powder structures of K₂ZrSi₃O₉.H₂O and its ion-exchanged phases with Na and Cs", *Inorg. Chem.*, 36, 3072-3079 (1997).
106. Werner, P.E.; Eriksson, L.; Westdahl, M.: "TREOR, a semiexhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries", *J. Appl. Cryst.*, 18, 367-370 (1985).
107. Boultif, A.; Louër, D.: "Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method", *J. Appl. Cryst.* 24, 987-993 (1991).
108. Visser, J. W.: "A fully automatic program for finding the unit cell from powder data", *J. Appl. Cryst.*, 2, 89-95, (1969).

109. Neumann, M.: "X-Cell - A novel indexing algorithm for routine tasks and difficult cases", *J. Appl. Cryst.*, 36, 356-365 (2003).
110. Markvardsen, A. J.; David, W. I. F.; Johnson, J. C.; Shankland, K.: "A probabilistic approach to space-group determination from powder diffraction data", *Acta Cryst.*, A57, 47-54, (2000).
111. Petrick, S.; Castillo, R.: "Métodos de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas" http://fc.uni.edu.pe/publicaciones/rev09-01/1_Petrick.pdf (2004).
112. Caglioti, G.; Paoletti, A.B.; Ricci, F.P.: "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nucl. Instrum. Meth.*, 3, 223-228 (1958).
113. Baldinozzi, J.; Berar, J.F. "Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction", *J. Appl. Cryst.*, 26, 128-129 (1993).
114. Skouras, E.D.; Burganos, V.N.; Payatakes, A.C.: "Simulation of gas diffusion and sorption in nanoceramic semiconductors", *J. Chem. Phys.*, 110, 9244-9253 (1999).
115. Rappé, A. K.; Goddard, W. A.: "Charge equilibration for molecular dynamics simulation", *J. Phys. Chem.*, 95, 3358- 3363 (1991).
116. Rappé, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J: "Application of a Universal Force-Field to metal-complexe", *Inorg. Chem.*, 32, 3438- 3450 (1993).
117. Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappé, A. K.: "Application of a Universal Force-field to organic-molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10035- 10046 (1992).
118. Jirapongphan, S.S.; Warzywoda, J.; Budil, D.E.: "Simulation of benzene adsorption in zeolite HY using supercage-based docking", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94, 358-363 (2006).
119. Fewox, C.S.; Kirumakki, S.R.; Clearfield. A.: "Structural and mechanistic investigation of rubidium ion exchange in potassium zirconium trisilicate", *Chem. Mater.*, 19, 384-392 (2007).
120. Zou X.; Dadachov M.: " $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ ", *Acta Crystallogr. C*, 56, 738-739 (2000).
121. Plevert J.; Sanchez-Smith R.; Gentz T.M.; Li H.; Groy T.L.; Yaghi O.M.; O'Keeffe M.: "Synthesis and characterization of zirconogermanates", *Inorg. Chem.*, 42, 5954-5959 (2003).
122. Clearfield, A.; Bortun, I.A.; Bortun, L.N; Poojary, D.M; Khainakov, S.A: "On the selectivity regulation of $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ -type ion exchangers", *J. Mol. Struct.*, 470, 207-213 (1998).
123. Döbelin N.; Ambruster, T.: "Microporous titanosilicate AM-2: Rb-exchanged and thermal behaviour", *Mater. Res. Bull.*, 42, 113-125 (2007).
124. Ilyushin, G. D.: "New data on the crystal structure of umbite $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ ", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy*, 29, 971-975 (1993).

- 125.** Pavel, C.C; Nagy, J.B.; Bilba, N.; Nastro, A.; Perri, C.; Vuono, D.; De Luca, P.; Asaflei, I.V.: "Influence of the TAABr salts on the crystallization of ETS-10", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 71, 77-89 (2004).
- 126.** Sebastián, V.; Lin, Z.; Rocha, J.; Tellez, C.; Santamaría, J.; Coronas, J.: "A new titanosilicate umbite membrane for the separation of H₂", *Chem. Commun.*, 3036-3037 (2005).
- 127.** Navascués, N.; Skouras, E.D.; Nikolakis, V.; Burganos, V.N.; Téllez, C.; Coronas, J.: "Reconstruction of umbite framework variants by atomistic simulations using XRD and sorption data", *Chem. Eng. Process*, 47, 1139-1149 (2008).
- 128.** Navascués, N.; Skouras, E.D.; Nikolakis, V.; Burganos, V.N.; Téllez, C.; Coronas, J.: "Exploring chemical composition effects on umbite structure and gas separation properties using atomistic simulations", *Desalination*, 199, 368-370 (2006).
- 129.** Metropolis N.; Rosenbluth A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller A.H.; Teller E.: "Equation of state calculation by fast computing machines", *J. Chem. Phys.*, 21, 1807-1092 (1953).
- 130.** Castaldi, P.; Santona, L.; Cozza, C.; Giuliano, V.; Abruzzese, C.; Nastro, V.; Melis, P.: "Thermal and spectroscopic studies of zeolite exchanged with metal cations", *J. Mol. Struct.*, 734, 99-105 (2005).
- 131.** Afzal, M.; Yasmeen, G.; Saleem, M.; Butt, P.K.; Khattak, A.K.; Afzal, J.: "TGA and DTA study of the thermal dehydration of metal-exchanged zeolite-4A samples", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 62, 721-727 (2000).

ANEXO A: NOCIONES BÁSICAS PARA LA CRISTALOGRAFÍA

A.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

A.1.1. Periodicidad

A.1.2. Simetría de las redes cristalinas

A.1.3. Índices de Miller

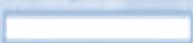
A.1.4. Ley de Bragg

A.1.5. Red recíproca

A.1.6. Indexación de la muestra

A.1.7. Estructura de la umbita

5 μm



A ANEXO A: NOCIONES BÁSICAS PARA LA CRISTALOGRAFÍA

A.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Un sólido cristalino es un material cuyos elementos constitutivos se repiten de manera ordenada y paralela, y cuya distribución en el espacio muestra ciertas relaciones de simetría.

A.1.1 PERIODICIDAD

Los sólidos cristalinos están constituidos por repeticiones a larga distancia de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y separadas a las mismas distancias, dispuestos de tal forma que su ordenamiento se repite en las tres dimensiones formando un sólido con una estructura interna ordenada. Estas distancias repetitivas a lo largo de una dirección dada reciben el nombre de traslación, periodo de identidad o simplemente periodicidad. A lo largo de direcciones distintas, la distancia entre las unidades estructurales puede cambiar, aunque permanece constante a lo largo de una misma dirección. Por todo esto, el medio cristalino puede abstraerse de su contenido material y tratarlo únicamente en función de las traslaciones presentes. Se representa con un punto el motivo de repetición de un cristal, de tal manera que un conjunto infinito de puntos idénticos homogéneamente ordenados en el espacio forman la red espacial.

Entonces una red tridimensional se puede considerar originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones elementales no coplanares, definidas por los vectores "a", "b" y "c". Si cualquier punto de la red se toma como origen, la situación de cualquier otro punto de la misma queda definida por:

$$T = pa + qb + rc$$

Donde p, q y r son números cualesquiera.

Uniéndolo entre sí el conjunto de puntos de una red, el espacio del cristal queda definido en paralelepípedos elementales (Figura A-1). Entonces la red también se puede considerar como traslación de uno de estos paralelepípedos en direcciones paralelas a sus aristas, la unidad mínima que por repetición traslacional puede generar todo el cristal se denomina celda unidad. La celda unidad se define mediante las longitudes de 3 ejes "a", "b" y "c" (ejes de coordenadas) y los ángulos entre ellos

α , β , y γ . Una red puede estar descrita por un número muy variado de traslaciones dando lugar a celdas del tipo: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en todas las caras (F), centradas en las caras paralelas a “bc” (A), centradas en las caras paralelas a “ac” (B) y centrada en las caras paralelas a “ab” (C). La celda escogida para describir las traslaciones de la red, será la que más se adecue a la simetría del cristal.

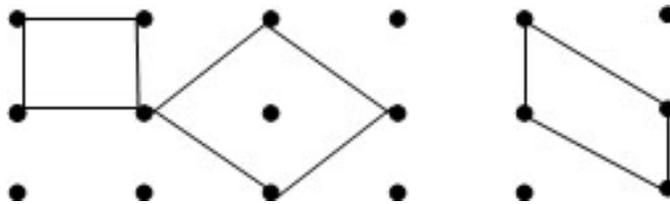


Figura A-1. Distintas posibilidades para la elección de la celdilla elemental en una red plana.

También en la red tridimensional dos filas conjugadas de puntos o una terna de puntos no colineales forman un plano reticular. De esta manera la red también se puede definir como una serie de planos paralelos e idénticos, esto es, por una familia de planos reticulares. Los planos reticulares se pueden apilar dando lugar a cinco tipos de redes planas (oblicua, rectangular, rómbica, hexagonal y cuadrada), las cuales por apilamiento homogéneo dan lugar a los distintos tipos de redes tridimensionales. La manera como estos planos se apilan determina los ángulos entre traslaciones fundamentales, lo que a su vez define la forma y dimensiones del paralelepípedo fundamental que caracteriza la red. Solo son apilamientos significativos aquellos que dan origen a celdas fundamentales morfológicamente distintas. De esta manera se obtienen las 14 redes de Bravais (Figura A-2), es decir, solo hay 14 maneras diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal:

- ◆ Red triclinica primitiva
- ◆ Red monoclinica primitiva
- ◆ Red monoclinica de base centrada
- ◆ Red rómbica primitiva
- ◆ Red rómbica de base centrada
- ◆ Red rómbica centrada en el interior
- ◆ Red rómbica de caras centradas

- ◆ Red tetragonal primitiva
- ◆ Red tetragonal centrada en el interior
- ◆ Red hexagonal
- ◆ Red romboédrica
- ◆ Red cúbica primitiva
- ◆ Red cúbica de caras centradas
- ◆ Red cúbica centrada en el interior

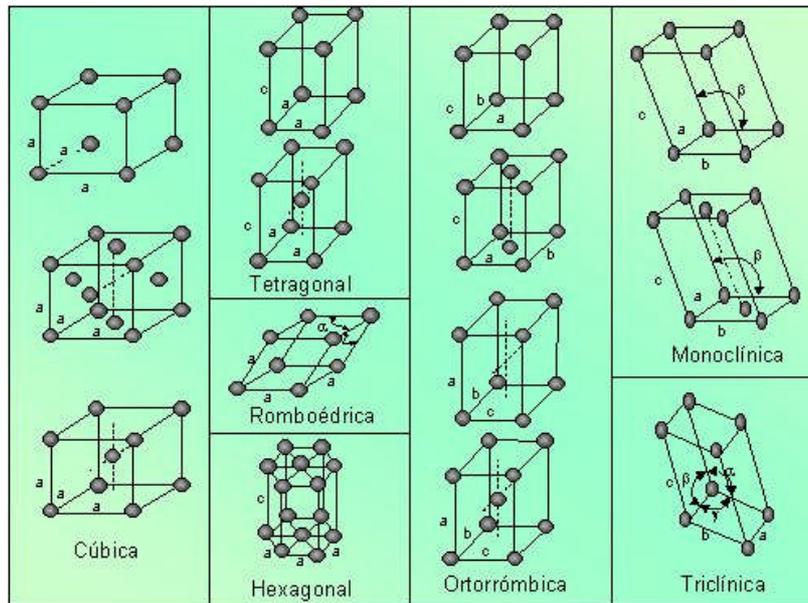


Figura A-2. Redes de Bravais.

Estas 14 redes se pueden agrupar en siete grandes grupos según los parámetros de celda ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) (Tabla A-1).

Tabla A-1. Relaciones axiales y angulares de los sistemas cristalinos

SISTEMA	a, b, c	α, β, γ
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal o romboédrico	$a = b = c$ (eje romboédrico)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	$a = b \neq c$ (eje hexagonal)	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A.1.2 SIMETRÍA DE LAS REDES CRISTALINAS

Se dice que un cuerpo posee simetría cuando sus distintos motivos pueden ponerse en mutua coincidencia mediante ciertas operaciones geométricas sencillas, llamadas operaciones de simetría, de tal forma que después de realizada la transformación el cuerpo aparece indistinguible con respecto a su posición inicial.

Reciben el nombre de elementos de simetría los operadores o entidades geométricas imaginarias (centro, eje, plano), respecto a los cuales se realizan las operaciones de simetría:

- ◆ *Centro de simetría o centro de inversión*, es un punto tal que una distribución de puntos halla sus homólogos de tal manera que cada par (original y homólogo) está situado sobre una línea recta que pasa por el centro de simetría y a distancias iguales en cada dirección a partir de dicho centro. Como transformación de coordenadas, un centro de simetría invierte todas las coordenadas.
- ◆ *Plano de simetría*, es un plano que divide en dos una figura de tal manera que sus puntos y los homólogos se hallan sobre las perpendiculares a dicho plano y a distancias iguales, pero con signo contrario a ambas partes de plano.
- ◆ *Eje de simetría o eje de rotación*, es una línea tal que, mediante un giro dado alrededor de ella, hace que todos los puntos originales se superpongan sobre los homólogos. En principio, el giro asociado al eje de simetría puede tener cualquier valor dado por $360/n$, siendo n el orden del eje. Los órdenes de n pueden ser 1, 2, 3, 4 y 6.
- ◆ *Eje de rotación-inversión*, consiste en la combinación del eje de simetría con una inversión alrededor de un punto situado en el eje. Su símbolo general es $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ y $\bar{6}$ dependiendo del eje de simetría a partir del que se forma. Se realiza aplicando a un punto sucesivas operaciones unitarias consistentes en rotaciones de intervalos angulares $2\pi/n$, seguidas de inversiones, no finalizando el ciclo hasta retornar al punto de partida.

La combinación de dos elementos de simetría origina un nuevo elemento, estos poseen un punto común que permanece invariable durante todas las operaciones, de esta manera es posible deducir todas las agrupaciones de elementos de simetría posibles. En total son treinta y dos (Tabla A- 2) y se denominan grupo puntuales de simetría. Los grupos puntuales se pueden dividir en:

- ◆ *Tipo I*, grupos que presentan un solo eje propio
- ◆ *Tipo II*, grupos con un solo eje de orden impropio
- ◆ *Tipo III*, grupos con un plano perpendicular al eje
- ◆ *Tipo IV*, grupos con eje binario perpendicular al eje principal
- ◆ *Tipo V*, eje impropio con ejes binarios y planos perpendicular al eje
- ◆ *Tipo VI y VII*, grupos con alta simetría

Tabla A- 2. Los 32 grupos espaciales

TIPO	TCN	MNCN	ORMBC	TTGNAL	HXGONAL	RMBDC	CÚBICO
I	1	2	----	4	6	3	23
II	$\bar{1}$	M	----	$\bar{4}$	$\bar{6}$	----	-----
III	----	2/m	----	4/m	6/m	$\bar{3}$	2/m $\bar{3}$
IV	----	----	222	422	622	32	432
V	----	----	mm2	4mm	6mm	3m	-----
VI	----	----	----	$\bar{4} 2m$	$\bar{6} 2m$	----	$\bar{4} 3m$
VII	----	----	2/m2/m2/m	4/m2/m2/m	6/m2/m2/m	$\bar{3} 2/m$	4/m $\bar{3} 2/m$

Una vez identificados los elementos de simetría compatibles con la naturaleza de los cristales es factible agruparlos en siete grandes categorías en atención al eje de mayor orden. De esta manera aparecen los denominados sistemas cristalinos. A continuación se explican las clases que poseen el máximo número de elementos de simetría (holoedría):

- ◆ *Sistema triclínico*, la máxima simetría que lo caracteriza es un centro de simetría ($\bar{1}$).
- ◆ *Sistema monoclínico*, la máxima simetría que posee es un eje binario y un plano de simetría perpendicular a él (2/m).

- ◆ *Sistema ortorrómbico*, se caracteriza por la existencia de tres ejes binarios perpendiculares entre sí y a tres planos de simetría ($2/m\ 2/m\ 2/m$).
- ◆ *Sistema tetragonal*, el eje “c” es un eje cuaternario perpendicular a un plano de simetría. Se tienen otros dos ejes binarios perpendiculares al eje cuaternario entre si y otros dos ejes binarios en sus bisectrices, los cuales son perpendiculares a cuatro planos de simetría ($4/m\ 2/m\ 2/m$).
- ◆ *Sistema hexagonal*, el eje “c” es un eje senario perpendicular a un plano de simetría. Se tienen otros 6 ejes binarios perpendiculares al eje senario y que se encuentran formando ángulos de 30° . También existen seis planos de simetría perpendiculares a estos ejes ($6/m\ 2/m\ 2/m$).
- ◆ *Sistema romboédrico*, en estas redes el eje perpendicular es un eje ternario, y perpendicularmente a él no aparecen más que tres ejes binarios y tres planos de simetría perpendiculares a los ejes binarios: ($\bar{3}2/m$).
- ◆ *Sistema cúbico*, es el que presenta mayor simetría. Las tres traslaciones del cubo fundamental son ejes cuaternarios y los planos fundamentales son planos de simetría. Las filas que unen los puntos medios de las aristas de la celdilla cúbica son seis ejes binarios perpendiculares a planos de simetría, mientras que las filas según las diagonales de dicho cubo son cuatro ejes ternarios de inversión ($4/m\ \bar{3}2/m$).

Ya se ha comentado anteriormente que una red espacial puede considerarse por el apilamiento de planos. Las diferentes formas en que estas se amontonan (redes de Bravais) son compatibles con las condiciones de simetría impuestas por los 32 grupos puntuales y con los requerimientos mínimos de simetría exigidos por los siete sistemas cristalinos.

Las simetrías de los 32 grupos puntuales están basadas en movimientos rotacionales puros. Para la descripción de la simetría interna en la que los motivos del cristal se repiten ordenadamente por traslación, se requieren operaciones de simetría con movimientos de traslación. Entonces aparecen dos nuevos elementos que combinan operaciones de rotación y reflexión con traslación y se llaman elementos de simetría espacial:

- ◆ *Ejes helicoidales*, su operación consiste en una rotación de intervalo $360^\circ/n$ de un eje de orden n , combinada con una simultánea traslación paralela. La traslación unitaria ha de ser siempre una fracción sencilla del periodo de repetición. Los únicos ejes helicoidales posibles son aquellos en los que los valores de los desplazamientos fraccionales son:

$$1/2$$

$$1/3, 2/3$$

$$1/4, 2/4, 3/4$$

$$1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$$

Los posibles ejes helicoidales son $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$, respectivamente.

- ◆ *Planos de deslizamiento*, combinan una reflexión en un plano de simetría con un desplazamiento paralelo al mismo igual a la mitad del periodo de repetición. La dirección de traslación en el plano de deslizamiento puede ser paralela a un eje "a", "b", "c" de la celdilla unidad, o a una dirección según una diagonal de la misma (n), o un plano de deslizamiento tipo diamante (d). Por tanto los planos de simetría posibles en medio cristalinos son los m, a, b, c, n y d siendo, m un plano de simetría ordinario y los demás planos de deslizamiento.

Estas operaciones que combinan traslaciones son las que producen extinciones en los difractogramas.

Si se combinan las redes de Bravais, los grupos puntuales y las traslaciones implícitas a los ejes helicoidales y planos de deslizamiento y se excluyen las que conducen a resultados duplicados se obtienen 230 combinaciones de simetría diferentes, las cuales constituyen los denominados grupos espaciales. Un grupo espacial se define no solo por la celda a que está referido, sino por los elementos de simetría que contiene.

Las características de la red se expresan utilizando las letras mayúsculas P, A, B, C, F, I, R, H que ya han sido descritas. A continuación se describen en el símbolo los elementos de simetría en el siguiente orden: primero el eje de simetría característico (mayor orden), y luego los demás elementos de simetría independientes. Si el eje principal posee un orden igual o menor a dos, los elementos

descritos por la expresión están según los ejes “a”, “b” y “c”, respectivamente. Si el orden principal es mayor que dos, la primera letra indica el eje principal según el eje “c”, la siguiente indica los elementos según los ejes “a” y “b”, y la tercera los elementos según las bisectrices de “a” y “b”.

El cristal se muestra en su exterior como un espacio limitado por caras cuya orientación y forma son una consecuencia directa de la clase de simetría a la cual pertenece.

A.1.3 ÍNDICES DE MILLER

Todo plano reticular puede definirse por sus intersecciones A, B y C con los ejes fundamentales del cristal (Figura A-3) . Estos tres ejes son las filas de nudos cuyos periodos son, respectivamente, a, b y c (traslaciones fundamentales). El número de veces que A, B y C contienen a, b y c será siempre un número entero.

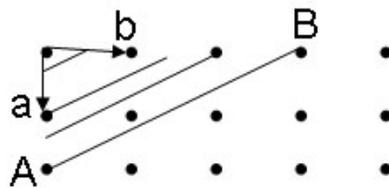


Figura A-3. Familia de planos reticulares

El plano más próximo al origen de una familia de planos y que pase por tres nudos, uno en cada eje fundamental de la red, es aquel cuyas coordenadas son:

$$A=Ha$$

$$B=Kb$$

$$C=Lc$$

Donde H, K, L son tres números enteros y primos entre sí. El número de planos existentes entre una intersección racional y el origen de la red viene dado por $H \cdot K \cdot L = N$.

$$N/H=h$$

$$N/K=k$$

$$N/L=l$$

Siendo h, k, l números enteros y se denominan índices de Miller. Estos números identifican la posición y orientación del plano respecto al eje cristalográfico (Figura A-4). El conjunto de planos que pertenecen a la misma familia poseen los mismos valores de los índices. Este símbolo entre paréntesis (hkl), nombra el plano dado, y $\{hkl\}$ indica todos los planos homólogos que resultan de aplicar los elementos de simetría del cristal al plano (hkl).

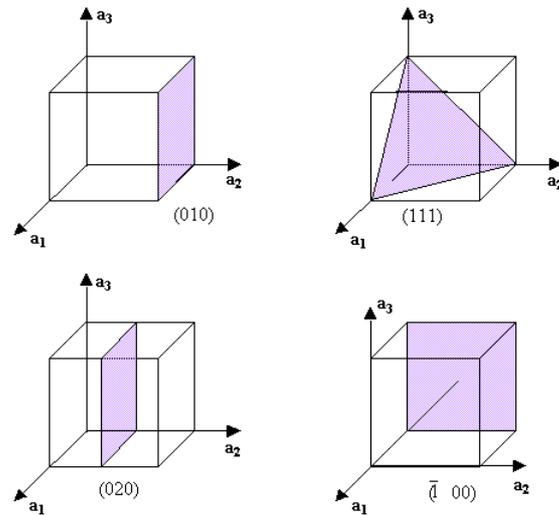


Figura A-4. Índice de Miller de algunos planos en un sistema cúbico.

A.1.4 LEY DE BRAGG

La distancia entre dos planos reticulares consecutivos de una misma familia (hkl) , se denomina distancia interplanar o espaciado, d_{hkl} , y es característico de la familia dada. Como cada red tiene una determinada métrica (apilación de planos característica), existen relaciones específicas entre el espaciado y las constantes reticulares. El espaciado tiene una gran importancia en cristalografía y se puede obtener mediante el difractograma de rayos X y la ecuación de Bragg (Ecuación A-1).

Bragg demostró que al hacer incidir un haz (de electrones, neutrones, rayos X) sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h, k, l) y separados por una distancia d_{hkl} (Figura A-5), la intensidad de los rayos difractados pasaba por unos máximos para determinadas posiciones del cristal, mientras que para otras posiciones la intensidad de la radiación difundida era muy pequeña. Estos máximos de intensidad se obtienen cuando al hacer incidir un haz con un ángulo θ sobre la familia de planos, el haz difractado lo hace con ángulo igual al de incidencia. En este caso las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente y cumple:

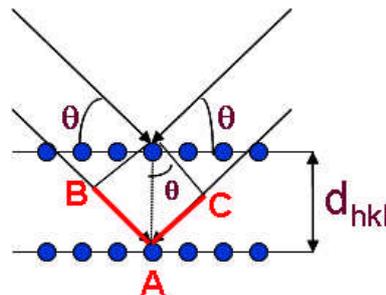


Figura A-5. Geometría de la difracción de rayos X.

$$\text{Diferencia de trayectoria} = \overline{BA} + \overline{AC} = 2.d_{hkl} \cdot \text{Sen}\theta = n \cdot \lambda$$

Como se puede observar en la ecuación de Bragg, la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es un múltiplo entero de su λ :

$$\text{Sen}\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad \text{Ec. A-1}$$

Así que la difracción tiene lugar únicamente a valores determinados de θ que dependen de:

- ◆ λ de los rayos X utilizados
- ◆ el tipo de cristal
- ◆ la orientación cristalográfica del cristal

A.1.5 RED RECÍPROCA

Las redes tratadas hasta ahora, denominadas directas, pertenecen al sistema real, es decir al espacio en el que existe el cristal. A la red directa se le asocia otra red llamada recíproca, que se obtiene de la siguiente forma: desde un punto cualquiera de espacio, tomado como origen de la nueva red, se trazan las perpendiculares a los tres planos fundamentales de la celda elemental. Estas tres direcciones constituyen los ejes de coordenadas de la red recíproca. Sobre cada uno de ellos se establecen traslaciones proporcionales al inverso del espaciado de los planos correspondientes. Los nuevos parámetros de la celda, a^* , b^* , c^* , α^* , β^* y γ^* se relacionan con la red real mediante:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{bc \text{sen}\alpha}{V} \\ b^* &= \frac{ca \text{sen}\beta}{V} \\ c^* &= \frac{ab \text{sen}\gamma}{V} \\ \cos\alpha^* &= \frac{\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha}{\text{sen}\beta \text{sen}\gamma} \\ \cos\beta^* &= \frac{\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta}{\text{sen}\gamma \text{sen}\alpha} \\ \cos\gamma^* &= \frac{\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{\text{sen}\alpha \text{sen}\beta} \end{aligned} \quad \text{Ec. A-2}$$

Siendo V , el volumen de la celda

Una distancia pequeña en el espacio directo es una distancia grande en el espacio recíproco. Un punto hkl de la red recíproca puede representarse en notación vectorial por un vector recíproco:

$$Q_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$

Una condición de la red recíproca establece que el vector recíproco Q_{hkl} es perpendicular al plano hkl de la red real y que $|Q_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$. Así que llevando a cabo el producto escalar del vector Q_{hkl} se obtiene:

$$Q_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^*$$

Ec. A-3

Esta ecuación se simplifica para los sistemas cristalinos que poseen restricciones en sus parámetros de celda. Por ejemplo, para el sistema cúbico la expresión queda:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ec. A-4}$$

La importancia de la red recíproca radica en el hecho de que cualquier diagrama de difracción representa una proyección bidimensional de una parte del espacio recíproco correspondiente a la red real, por lo que es más fácil encontrar los parámetros recíprocos y después obtener los parámetros de la red directo mediante las Ecuaciones A-2.

A.1.6 INDEXACIÓN DE LA MUESTRA

Cualquiera que sea el procedimiento de obtención del diagrama de difracción, este se resume en un conjunto de datos referentes a los ángulos 2θ de difracción, de los que conocida la longitud de onda, puede calcularse el valor de d_{hkl} a través de la Ley de Bragg (ecuación A-1). El indexado de una muestra consiste en encontrar una celda que cumpla los valores de d_{hkl} obtenidos. La forma más directa y simple de relacionar d_{hkl} , los parámetros de la celda unidad y los índices hkl , es considerando la relación d_{hkl} -índices en la celdilla recíproca (ecuaciones A-2 y A-3). Cada sistema cristalino posee unos índices de Miller que están permitidos y otros que no lo están.

Se supone que se tiene un listado de valores de θ e intensidades de una muestra y se quiere conocer el sistema cristalino al que pertenece y los parámetros de celda. El primer paso es calcular los valores de d_{hkl} mediante la ley de Bragg y empezar suponiendo que se tiene el sistema de mayor simetría, es decir, un sistema cristalino cúbico, donde se cumple la ecuación A-4. Se llama, $c = a^2$ y $S = (h^2 + k^2 + l^2)$ y se sabe que c es una constante y que S es la suma de tres números enteros al cuadrado y solo puede tener determinados valores 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9..... El esquema para dos valores de θ quedaría de la siguiente manera:

$$\theta_1 \rightarrow d_{hkl,1}^2 = \frac{\lambda^2}{4\text{Sen}^2\theta_1} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl,1}^2} = \frac{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{a^2} = \frac{s_1}{c}$$

$$\theta_2 \rightarrow d_{hkl,2}^2 = \frac{\lambda^2}{4\text{Sen}^2\theta_2} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl,2}^2} = \frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{a^2} = \frac{s_2}{c}$$

El problema se reduce a encontrar el valor de c para obtener valores de $S_1, S_2, S_3, S_4, \dots$ que cumplan la condición establecida anteriormente y de esa manera conocer los valores de h, k, l . Si los valores obtenidos son compatibles con el sistema cúbico, se obtienen el tipo de red, el tipo de celda y los parámetros de celda (a).

Si las reflexiones presentes no corresponden al tipo de red cúbica, puede ser debido a la existencia de líneas provocadas por una impureza, o bien a que la sustancia no es cúbica y por lo tanto habría que probar con otro tipo de red tetraédrica, monoclinica, ortorrómbica, triclínica..... En este caso el problema se complica puesto que hay que emplear expresiones más complejas (ecuación A-3) que relacionen el espaciado con la celda recíproca, para lo que se proponen métodos gráficos, analíticos o numéricos.

A.1.7 ESTRUCTURA DE LA UMBITA

Posee una estructura ortorrómbica con un grupo espacial $P2_12_12_1$, lo que significa que la celda unidad posee valores de a, b y c diferentes entre sí y los ángulos α, β, γ son 90° . La celda es primitiva, es decir, solo posee puntos de red en los vértices, y cada uno de estos vértices está compartiendo otras cuatro celdas, de tal manera que solo tiene asociado un punto de red. Además, como elementos de simetría posee un eje helicoidal 2_1 en la dirección "c" y otros dos ejes helicoidales 2_1 en las direcciones de "a" y "b".

Para el sistema ortorrómbico en $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, la ecuación A-3 queda reducida a:

$$|Q|^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. A-5}$$

ANEXO B: PARÁMETROS, INSTRUMENTALES, ESTRUCTURALES Y DE MUESTRA

B.1. RESULTADOS DE LA BIBLIOGRAFÍA

B.2. PARÁMETROS DE LA Zr-UMBITA

B.2.1. Parámetros estructurales

B.2.2. Parámetros instrumentales

B.2.3. Parámetros de la muestra

B.3. PARÁMETROS DE LA Sn-UMBITA

B.3.1. Parámetros estructurales

B.3.2. Parámetros instrumentales

B.3.3. Parámetros de la muestra

B.4. PARÁMETROS DE LA Ti-UMBITA

B.4.1. Parámetros estructurales

B.4.4. Parámetros instrumentales

B.4.5. Parámetros de la muestra

5 μm



B ANEXO B: PARÁMETROS INSTRUMENTALES, ESTRUCTURALES Y DE MUESTRA

B.1 RESULTADOS DE LA BIBLIOGRAFÍA

Tabla B-1. Coordenadas atómicas adimensionales publicadas por Poojary y cols [105] para Zr-umb

	x	y	z
Zr	0,4475	0,2101	0,2586
Si1	0,1771	0,1735	0,0066
Si2	0,0277	0,0476	0,7314
Si3	0,6361	0,3320	0,5799
O1	0,4140	0,3674	0,2452
O2	0,3283	0,1897	0,0316
O3	0,5028	0,0631	0,2663
O4	0,5618	0,2380	0,4953
O5	0,6075	0,2307	0,0845
O6	0,2920	0,1877	0,4359
O7	0,1011	0,1522	0,2019
O8	0,0938	0,0652	0,5247
O9	0,1497	0,0768	0,8752
K1	0,2112	0,6320	0,1533
K2	0,4269	0,0783	0,7147
Ow	0,6887	0,0607	0,8650

B.2 PARÁMETROS DE LA Zr-UMBITA

Parámetros de la Zr-umb obtenidos tras el refinamiento Rietveld.

B.2.1 PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Tabla B-2. Parámetros de celda de Zr-umb

a (Å)	b (Å)	c (Å)
10,30	13,34	7,20

Tabla B-3. Coordenadas atómicas adimensionales de Zr-umb

	x	y	z
Zr	0,4492	0,2084	0,2383
Si1	0,1325	0,1602	0,0715
Si2	0,0290	0,0456	0,7590
Si3	0,6782	0,3215	0,4889
O1	0,5780	0,8784	0,2299
O2	0,6993	0,6967	0,4434
O3	0,5017	0,5673	0,2433
O4	0,4134	0,6854	0,0954
O5	0,4603	0,7375	0,5048
O6	0,6723	0,6849	-0,0057
O7	0,1176	0,1470	0,26977
O8	0,1517	0,0077	0,6503
O9	0,1105	0,0742	0,9676
K1	0,2098	0,6320	0,3484
K2	0,5743	0,5781	0,7152
Ow	0,1907	0,4335	0,3897

B.2.2 PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Tabla B-4. Parámetros instrumentales de Zr-umb

U	V	W	N _A
0,2155	-0,2018	0,05290	0,4924
N _B	T ₀ (°)	T ₁ (°)	T ₂ (°)
0,0028	0,4768	-0,5292	0,0921
P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
-0,2995	0,1121	0,1548	-0,3144

B.2.3 PARÁMETROS DE LA MUESTRA

Tabla B-5. Parámetros de la muestra de Zr-umb

L _a (Å)	L _b (Å)	L _c (Å)
5127,14	5280,05	54298,55
ε _a	ε _b	ε _c
0,158	0,1080	0,1095

B.3 PARÁMETROS DE LA Sn-UMBITA

Parámetros de la Sn-umb obtenidos tras el refinamiento Rietveld.

B.3.1 PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Tabla B-6. Parámetros de celda de Sn-umb

a (Å)	b (Å)	c (Å)
10,09	13,13	7,15

Tabla B-7. Coordenadas atómicas adimensionales de Sn-umb

	x	y	z
Sn	0,4514	0,2157	0,2531
Si1	0,1753	0,1729	0,0032
Si2	0,0328	0,0600	0,7285
Si3	0,6516	0,3385	0,5785
O1	0,4369	0,3847	0,2126
O2	0,3454	0,1550	0,0217
O3	0,5147	0,0764	0,2251
O4	0,5872	0,2172	0,4824
O5	0,6286	0,2449	0,1505
O6	0,3298	0,1894	0,4543
O7	0,1096	0,1692	0,2086
O8	0,0977	0,06207	0,49769
O9	0,1337	0,0444	0,8790
K1	0,1977	0,6205	0,1267
K2	0,4203	0,0707	0,6924
Ow	0,7040	0,06867	0,4437

B.3.2 PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Tabla B-8. Parámetros instrumentales de Sn-umb

U	V	W	N _A
0,8257	-0,2525	0,0883	1,1643
N _B	T ₀ (°)	T ₁ (°)	T ₂ (°)
-0,0166	-0,2963	0,3119	-0,1027
P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
-0,1736	-0,1597	0,2090	0,3121

B.3.3 PARÁMETROS DE LA MUESTRA

Tabla B-9. Parámetros de la muestra de Sn-umb

L_a (Å)	L_b (Å)	L_c (Å)
3502,19	354,93	989,30
ϵ_a	ϵ_b	ϵ_c
0,2075	0,700	0,0188

B.4 PARÁMETROS DE LA Ti-UMBITA

Parámetros de la Ti-umb obtenidos tras el refinamiento Rietveld.

B.4.1 PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Tabla B-10. Parámetros de celda de Ti-umb

a (Å)	b (Å)	c (Å)
9,88	12,91	7,13

Tabla B-11. Coordenadas atómicas adimensionales de Ti-umb

	x	y	z
Ti	0,4914	0,2071	0,2252
Si1	0,1584	0,1699	0,0575
Si2	0,5443	0,4371	0,2317
Si3	0,6759	0,3152	0,5429
O1	0,4196	0,3446	0,2698
O2	0,3338	0,1972	0,0397
O3	0,4233	0,5728	0,3370
O4	0,6486	0,1924	0,3995
O5	0,6004	0,2829	0,0481
O6	0,3764	0,1495	0,3966
O7	0,0755	0,1952	0,2700
O8	0,6324	0,4121	0,4047
O9	0,6227	0,4484	0,0021
K1	0,2696	0,5915	0,5157
K2	0,4069	0,04945	0,71767
Ow	0,3813	0,4713	0,6778

B.4.2 PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Tabla B-12. Parámetros instrumentales de Ti-umb

U	V	W	N_A
4,075	-1,84	0,24	1,10
N_B	T₀ (°)	T₁ (°)	T₂ (°)
-0,02	1,03	-1,13	-0,13
P₁	P₂	P₃	P₄
-5,81	-1,71	11,84	3,44

B.4.3 PARÁMETROS DE LA MUESTRA

Tabla B-13. Parámetros de la muestra de Ti-umb

L_a (Å)	L_b (Å)	L_c (Å)
16,56	415,75	861,80
ε_a	ε_b	ε_c
0,009	0,071	0,55

SÍNTESIS DE ESFERAS DE SÍLICE Y ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

1. INTRODUCCIÓN	149
1.1. Materiales mesoporosos	149
1.2. Esferas de sílice	157
1.3. Esferas de silicalita-1	160
1.4. Zeolitas	162
2. SISTEMA EXPERIMENTAL	171
2.1. Preparación de las esferas huecas de silicalita-1 .	171
2.2. Enlace covalente	181
2.3. Técnicas de caracterización	183
2.4. Métodos de adsorción	188
3. ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1	195
3.1. Introducción-	195
3.2. Esferas de sílice	197
3.3. Esferas huecas de silicalita-1	206
3.4. Medidas de adsorción	230
3.5. Proceso de formación de las esferas huecas de silicalita-1	240
4. CONCLUSIONES	245
5. BIBLIOGRAFÍA	251

INTRODUCCIÓN

1

1.1. MATERIALES MESOPOROSOS

1.1.1. Familia M41S

1.1.2. Modificaciones en los materiales MCM-41 y MCM-48

1.1.3. Otros materiales mesoporosos

1.2. ESFERAS DE SÍLICE

1.2.1. Síntesis de esferas de sílice

1.2.2. Aplicaciones de esferas de sílice

1.3. ESFERAS DE SILICALITA-1

1.3.1. Introducción

1.3.2. Síntesis de esferas huecas de zeolita

1.4. ZEOLITAS

1.4.1. Síntesis de cristales zeolíticos

1. INTRODUCCIÓN

Los sólidos porosos se usan en el campo de la adsorción, de la catálisis o en la separación de mezclas debido a alguna de sus propiedades, como por ejemplo: su alta área superficial, su gran capacidad de adsorción y la posibilidad de ofrecer canales y cavidades cuyo intervalo de tamaños es el de muchas moléculas de interés. De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos se pueden dividir en tres clases: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm). Dentro de los sólidos microporosos destacan las zeolitas que poseen tamaños de poros que oscilan entre 0,5 y 1,2 nm dependiendo del tipo de zeolita. Sin embargo, estos tamaños de poro pueden ser una limitación para algunas aplicaciones donde se involucren moléculas de gran tamaño (>1,2 nm) o pueden presentar problemas difusionales dando lugar a un transporte lento de los compuestos [1]. En consecuencia, se comenzó la búsqueda de métodos de síntesis capaces de incrementar el tamaño del poro que presentan las zeolitas, pero que al mismo tiempo conservaran su estructura ordenada tan beneficiosa. Atendiendo a estas ideas se logró: la síntesis de materiales mesoporosos como MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA-15 y SBA-16 entre otros, que poseen un tamaño de poro mayor al presentado por las zeolitas y mantienen una estructura porosa ordenada; y la síntesis de materiales con estructura de poro jerarquizada que combinan en general la presencia de microporos y mesoporos disminuyendo las limitaciones a la transferencia de masa. Dentro de estos últimos materiales, se encuentran por ejemplo las esferas huecas de silicalita-1, tubos huecos de MCM-41, esferas de sílice mesoporosa con distribución bimodal de poros, sistemas de macrocavidades en una matriz de silicalita-1, partículas de carbón con micro/meso/macro-poros y monolitos de silicalita-1. A continuación se describen con más detalle los materiales mesoporosos, las esferas de sílice y las esferas de silicalita-1. Los dos últimos materiales se estudian en este trabajo.

1.1 MATERIALES MESOPOROSOS

Aunque existen una gran cantidad de materiales mesoporosos, desde el punto de vista de sus propiedades similares a las de las zeolitas destacan unos silicatos mesoporosos con una estrecha distribución de tamaños de poros y una gran regularidad en la forma y disposición de sus poros. Estos materiales presentan además del tamaño de poro, otra importante diferencia con respecto a las zeolitas ya

que su esqueleto estructural está formado exclusivamente por sílice amorfa, por lo que no se trata de un material cristalino sino de uno con poros ordenados, cuyo sistema de poros mantiene una simetría de traslación. Entre estos materiales destaca el MCM-41 que pertenece a la denominada familia M41S.

1.1.1 FAMILIA M41S

En 1992 un grupo de investigación de la compañía Mobil Oil publicó una nueva familia de materiales mesoporosos sintéticos que denominaron M41S [2, 3]. Los miembros más destacados de esta familia son el MCM-41, con una estructura de poros hexagonal ($p6mm$) y unidimensional; el MCM-48, con una estructura cúbica ($Ia3d$) y tridimensional; y el MCM-50 con una estructura laminar inestable (Figura 1-1).

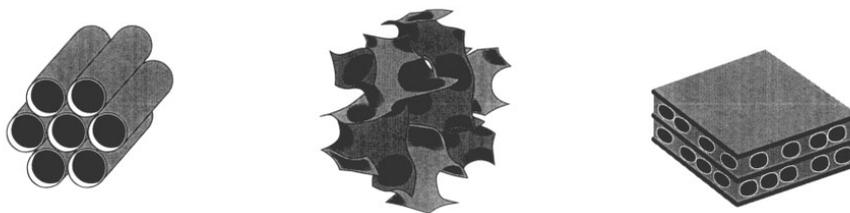


Figura 1-1. Esquema de las estructuras de los materiales MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [4].

Originalmente se emplean cuatro componentes a la hora de sintetizar estos materiales: un agente director de la estructura (ADE), que suele ser un surfactante de la forma $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ($n= 8, 9, 10, 12, 14, 16$), una fuente de sílice (TEOS, Ludox, aerogeles de sílice, silicato de sodio), un disolvente (H_2O) y un catalizador que puede ser un ácido (HCl, H_2SO_4) o una base ($NaOH, TMAOH$).

Los surfactantes desempeñan un papel muy importante durante la síntesis de estos materiales. Estas moléculas contienen al menos un grupo polar hidrofílico (cabeza) y al menos un grupo apolar hidrófobo (cola), y su función es la de bajar la tensión superficial del medio en el cual se disuelve. Cuando se trabaja con una concentración de surfactante por encima de la concentración micelar crítica (CMC), los surfactantes se organizan de forma espontánea a través de enlaces no covalentes (puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o interacciones electrostáticas) en micelas con estructura esférica, cilíndrica o laminar (Figura 1-2a) donde la parte hidrofílica se encuentra en contacto con el agua y la parte hidrofóbica se encuentra en el interior de la micela, aunque también se pueden agrupar en micelas invertidas (Figura 1-2a). Estas micelas se pueden unir entre sí formando estructuras

supramicelares que varían en función de la concentración de surfactante y temperatura. En la Figura 1-2b aparece el diagrama de fases de uno de los surfactantes más empleados para la síntesis de los materiales M41S como es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTBr, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$). En ella se observa que al aumentar la concentración de surfactante, las micelas se agrupan en forma de cristales líquidos con estructura hexagonal, cúbica o laminar dependiendo de la temperatura y concentración del surfactante [5]. Estos cambios de fases están en concordancia con los experimentos de Vartuli y cols. [6] quienes determinaron que al variar la relación de surfactante/Si de 0,5 a 2 se podía obtener MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) o MCM-50 (laminar). Por lo tanto la concentración relativa de las especies es de una gran importancia para la estructura porosa de estos materiales.

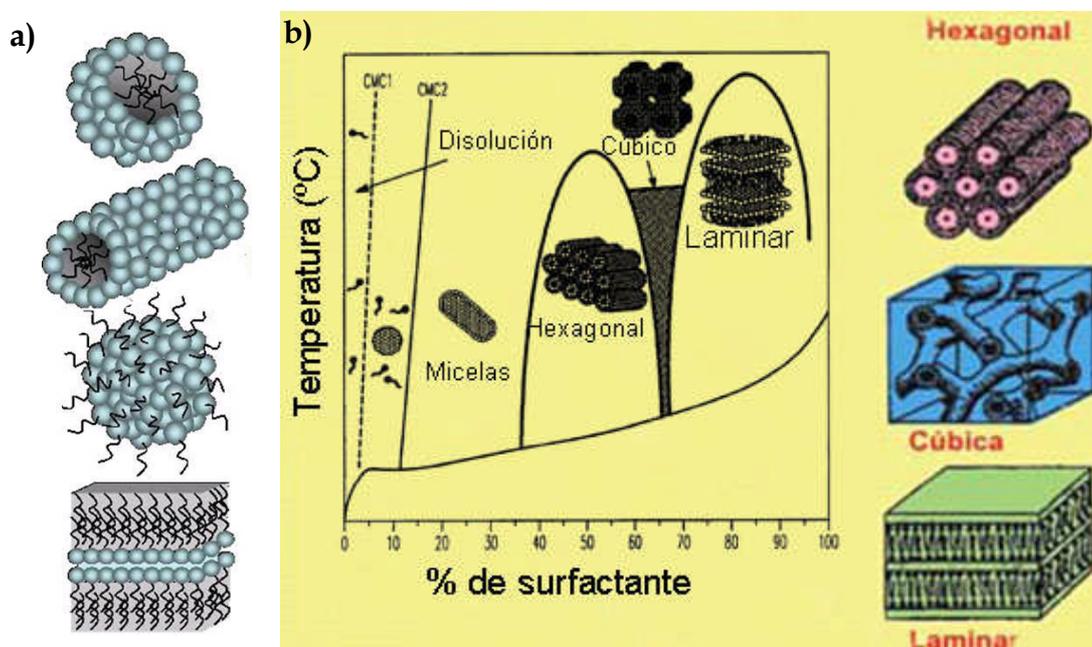


Figura 1-2. a) Micela esférica, cilíndrica, invertida y laminar. b) Diagrama de fases del surfactante CTBr en agua [6].

◆ *MCM-41*

El MCM-41 es el miembro de la familia M41S más estudiado, y sobre él se propusieron fundamentalmente dos mecanismos para su formación. El primero es el de Beck y cols. [2], que propusieron dos posibles caminos: **1)** El primero asume que en primer lugar se forman las micelas cilíndricas, las cuales posteriormente se agrupan en un cristal líquido con estructura hexagonal sobre el que se depositan las especies inorgánicas formando las paredes del material MCM-41 (Figura 1-3). En este caso la condensación de las especies silicato no es un factor dominante en la formación de la estructura (penúltima etapa). Sin embargo, los mismos autores

consideran que las estructuras de los cristales líquidos formadas en disoluciones de surfactantes, son muy sensibles a las características de dicha disolución, por lo que también hay que tener en cuenta la posibilidad de que la adición del silicato influya en la formación del material proponiendo un segundo camino: 2) donde la adición de la fuente de silicio activa la posterior agrupación en fase hexagonal de las micelas cilíndricas ya cubiertas por especies silicatos (Figura 1-4). Además Chen y cols. [7], llevaron a cabo estudios in situ de ^{14}N -NMR, y concluyeron que la fase del cristal líquido (camino I) no está presente en el medio de síntesis, y por lo tanto esta fase no puede ser el agente director de la estructura. Todo esto, concuerda con el segundo camino propuesto por Beck, donde las micelas cilíndricas ordenadas al azar interaccionan con las especies de silicato produciendo dos o tres capas de sílice alrededor de la superficie externa de las micelas. Después las micelas de surfactante/sílice se unen para formar la estructura hexagonal característica del MCM-41 como viene representada en la Figura 1-4.

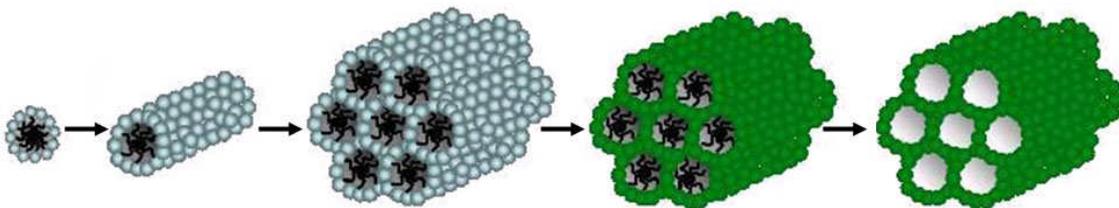


Figura 1-3. Esquema del primer camino propuesto por Beck y cols. [2]. El color verde representa las especies silicatadas.

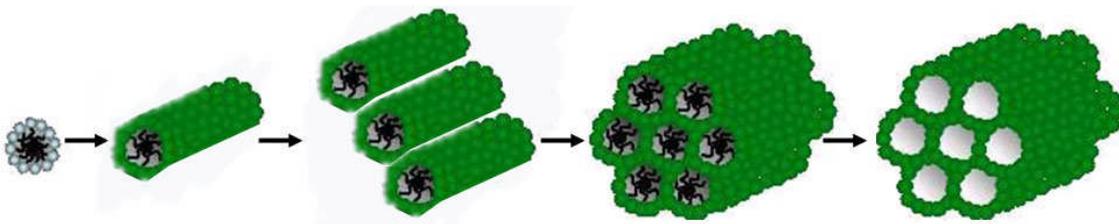


Figura 1-4. Esquema del segundo camino propuesto por Beck y cols. [2, 8]. El color verde representa las especies silicatadas.

El otro mecanismo para la formación del MCM-41 es el propuesto por Monnier y cols. [9], quienes postularon que primero se forman enlaces multidentados de oligómeros de silicio, los cuales tienen una alta densidad de carga que contribuye a la formación de una configuración laminar del surfactante (fase intermedia). En un segundo paso tiene lugar la polimerización del silicato y la formación de la interfase surfactante-silicato, lo que produce una disminución de la densidad de carga de los polianiones del silicato provocando la transformación a la fase hexagonal (Figura

1-5). Tanto el mecanismo propuesto por Beck y cols [2] como el propuesto por Monnier y cols. [9] poseen sus defensores y sus detractores [7, 10-13].

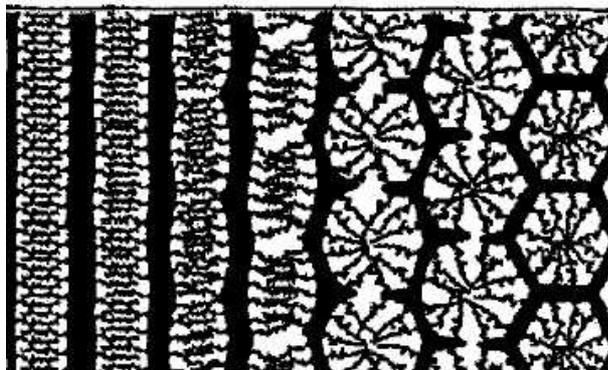
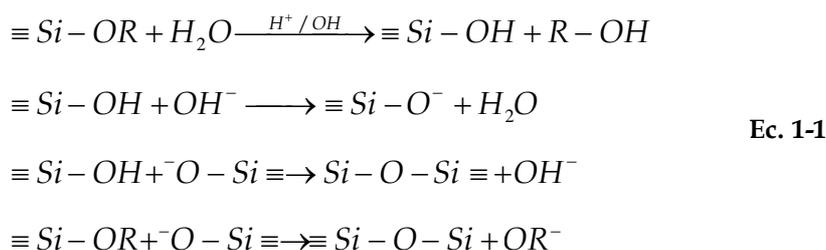


Figura 1-5. Mecanismo propuesto por Monnier y cols. [9] para la transformación de un sistema silíceo-surfactante desde la fase laminar a hexagonal. En la izquierda, pequeños oligómeros de silicio que actúan como ligandos multidentados, con una alta densidad de carga que permite la configuración laminar.

Para completar el mecanismo de formación es necesario conocer las interacciones que ocurren entre las especies orgánicas e inorgánicas (Ec. 1-1), y que pueden llegar a determinar la estructura y simetría del material, y la formación de las paredes de sílice que conforman el material MCM-41. Para que se produzca esta interacción primero tiene lugar la hidrólisis de la fuente de silicio reemplazando sus grupos alcóxidos por OH^- . Si el gel se encuentra en condiciones básicas, las especies obtenidas durante la hidrólisis reaccionarán con los grupos OH^- para dar lugar a aniones Si-O^- . Por último, se produce la reacción de condensación de estos aniones para dar lugar a $-\text{O-Si-O-Si}-$ formando la pared silícea [14]. El pH controla la velocidad de condensación de la sílice, la cual tiene un máximo a $\text{pH} = 5-7$ y disminuye de manera abrupta a $\text{pH} = 8-9$. Las interacciones entre el surfactante y la especie inorgánica son del tipo electrostático: las especies de sílice (SiO^-) cargadas negativamente interactúan con la cabeza catiónica de surfactante (N^+ , en el caso de que se trate de una amina cuaternaria) formando el compuesto meso-estructural. Al eliminar el surfactante por calcinación o por extracción se obtiene la estructura con poros mesoporosos ordenados.



En medio ácido se acelera el proceso de la hidrólisis frente a la condensación y se promueve la condensación al final de las cadenas poliméricas de sílice formando estructuras más débiles que las formadas en un medio básico donde se favorecen ambos procesos: la hidrólisis y la condensación formándose estructuras más condensadas y compactas. Además dependiendo del pH también hay diferentes interacciones orgánico-inorgánico. El punto isoeléctrico del silicato sucede a una $\text{pH} = 2$, por lo cual debajo de este pH las especies de sílice estarán cargadas positivamente de la forma SiOH_2^+ (I^+), por lo que si se emplea un surfactante catiónico (S^+) se tendrá una interacción del tipo $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ y si se trabaja a un pH básico la interacción será del tipo S^+I^- .

1.1.2 MODIFICACIONES EN LOS MATERIALES MCM-41 Y MCM-48

Estos materiales mesoporosos silíceos no se caracterizan por tener un elevado número de sitios ácidos como para ser buenos catalizadores por sí mismos, aunque sí presentan otras buenas propiedades para este fin como una alta área superficial y dimensiones de poro muy regulares. La solución a este problema consiste en añadir otros elementos que mejoren su actividad catalítica. Estos elementos se pueden incorporar en la estructura añadiéndolos directamente en el gel de síntesis, o bien se pueden modificar una vez que ya hayan sido sintetizados aprovechando la presencia de grupos silanoles, que son considerados como grupos reactivos que pueden ser remplazados por otros ligandos. Landmesser y cols. [15] investigaron los grupos OH^- en los materiales MCM-41 y MCM-48 y encontraron que entre un 26% y un 30% de los silicios estaban conectados con grupos OH^- .

Una de las modificaciones más estudiadas para aumentar la cantidad de centros activos es la incorporación de Al en el gel de síntesis de MCM-41 [16-18]. También se pueden incorporar otros metales de transición para mejorar la actividad del catalizador en reacciones redox. Por ejemplo, incorporar Ti [19-22] con el objetivo de encontrar buenos resultados en reacciones oxidativas selectivas alcanzando el éxito obtenido por las Ti-zeolitas en este tipo de reacciones, y así ampliar el campo de aplicación de las zeolitas a moléculas de mayor tamaño. Otros metales que se pueden añadir con éxito a la MCM-41 son el Cu, Zn, Co, Ga, Fe, Pt, Au, Nb, Mo y V [23-28]. Otra forma de modificar la superficie de la MCM-41 consiste en sustituir el protón del OH^- de los grupos silanoles por un grupo alquil cambiando así sus propiedades de adsorción [29, 30].

También se ha estudiado el desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de estos materiales mesoporosos con la porosidad más adecuada para la función que deben cumplir. Una posibilidad para los materiales M41S, y más concretamente para la estructura MCM-41 es poder modificar su tamaño de poro desde 1,5 nm hasta 13,5 nm. Este control de poros se puede llevar a cabo empleando surfactantes del tipo trimetilalquilamonio con distinta longitud de cadena alquílica [2, 3, 31], empleando grandes cantidades de dimetildecilamina [32], adicionando al medio de síntesis moléculas orgánicas como benceno, 1,3,5 trimetilbenceno o mesitileno [2] o variando las condiciones de síntesis [33, 34].

El sólido MCM-48 se ha estudiado en menor grado que el material MCM-41; sin embargo, puede presentar una ventaja frente a la MCM-41, puesto que al tener poros tridimensionales su interior es más accesible, ya que la apertura de los poros no está restringida a poros unidimensionales. Al igual que la MCM-41, también se funcionaliza su superficie con elementos como Al, Ti, Pt, Cr, Nb, Ga, V y Fe [35-42].

1.1.3 OTROS MATERIALES MESOPOROSOS

Ya se ha visto anteriormente la importancia de las interacciones entre las especies orgánicas e inorgánicas. En la mayoría de los casos, para la familia M41S se emplea una interacción del tipo electrostático entre las especies inorgánicas aniónicas (I^-) y la superficie hidrofílica catiónica de las micelas (S^+). Sin embargo, existe otro tipo de interacciones empleadas para la síntesis de otros materiales mesoporosos [43], como por ejemplo el uso de cargas inversas (S^-I^+) en la síntesis del material mesoporoso AMS-n [44]. Además, existen otros casos donde los surfactantes y las especies inorgánicas poseen la misma carga, compensada por la presencia de un contraión de carga opuesta, como por ejemplo el caso de $S^+X^-I^+$ ($X= Br^-, Cl^-$..) para la síntesis de SBA-1, SBA-2 y SBA-3 en medio ácido [45], o el caso de $S^-X^+I^-$ ($X= K^+, Na^+$..) para la formación de óxidos mesoporosos de zinc o aluminio [46]. También, existe la posibilidad de utilizar surfactantes no iónicos (I^0S^0), por ejemplo en la formación del material HMS [47], o surfactantes neutros (I^0N^0), como la utilización de co-polímeros en la formación de SBA-15 [48, 49] o de MSU-X [50], en donde la unión de las micelas con las especies inorgánicas se lleva a cabo mediante enlaces de hidrógeno, o interacciones hidrofóbicas-hidrofílicas, pero no mediante interacciones electrostáticas. Por último, la interacción orgánica-inorgánica se puede llevar a cabo también mediante enlace covalente [51]. Todo parece indicar que el empleo de un tipo u otro de surfactante tiene gran importancia en la síntesis de materiales

mesoporosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el surfactante.

De los materiales mesoporosos nombrados anteriormente destaca el SBA-15 con poros unidireccionales y una estructura hexagonal similar a la MCM-41, pero con un tamaño de poro mayor y con un sistema secundario de microporos, que conectan entre sí a los poros grandes. Por otra parte, el SBA-15 tiene un mayor espesor de pared, lo que le confiere una mayor estabilidad química e hidrotérmica.

Cada material mesoporoso tiene una estructura característica que está fuertemente influenciada por el surfactante empleado. La formación de un tipo u otro de estructura se puede racionalizar en función de lo que se denomina parámetro de empaquetamiento (g):

$$g = \frac{V}{a_0 l_c} \quad \text{Ec. 1-2}$$

Donde V es el volumen efectivo de la porción hidrófoba del surfactante, a_0 es el área superficial del grupo que forma la cabeza hidrofílica, y l_c es la longitud de la cadena hidrófoba. Por tanto, el valor de este parámetro depende de la geometría molecular del surfactante, el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba, el grado de saturación de la cadena, y del tamaño y de la carga de la cabeza polar. Además, otros parámetros como el pH de la disolución, la fuerza iónica o la concentración del surfactante están incluidos implícitamente en V , a_0 y l_c (Figura 1-6).

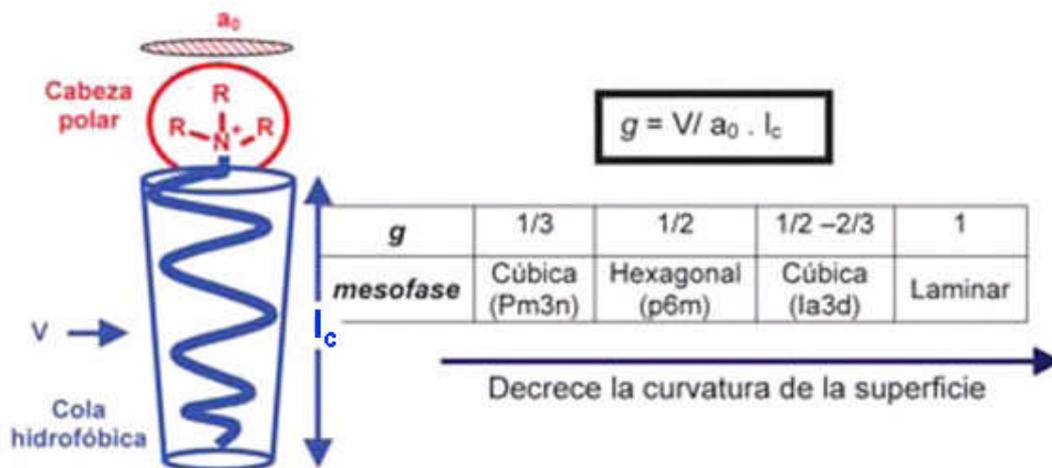


Figura 1-6. Parámetro de empaquetamiento.

Como muestra la Figura 1-6, al aumentar el valor de “g” se pasa de una estructura cúbica $Pm\bar{3}n$ como la que presenta la SBA-1 a una hexagonal $p6m$ como los materiales MCM-41 o la SBA-3, a una estructura cúbica $Ia\bar{3}d$ típica de la MCM-48, y a una laminar para un valor de $g=1$ característica de la MCM-50.

1.2 ESFERAS DE SÍLICE

La sílice mesoporosa se puede presentar en una gran variedad de formas según las condiciones de síntesis empleadas para su preparación. Por ejemplo Mou y cols. [52] sintetizaron en medio alcalino MCM-41 en forma de tubos huecos y de esferas pilareadas empleando diferentes relaciones de surfactantes con distinta longitud de cadena o añadiendo co-surfactantes. Sin embargo a pH ácidos ($pH < 2$) publicaron la síntesis de materiales con propiedades distintas al MCM-41 y con formas de alfileres o esferas giroidales. También se ha comentado anteriormente que al variar la relación entre el surfactante y la fuente de silicio, el material MCM-41 puede transformarse en MCM-48 o en MCM-50 [2, 3]. Levedev y cols. [53, 54] fueron más lejos en sus estudios determinando que la adición de alcohol en el gel de síntesis no solo inducía la transición de una fase hexagonal (MCM-41) a una fase cúbica (MCM-48) y después a una fase laminar, sino que también podía inducir la formación de partículas esféricas formadas por una mezcla de MCM-41 y MCM-48. Otras formas que pueden presentar la sílice mesoporosa son fibras [55-57], espirales y discos [55, 56], esferas huecas [58] o sólidas [59].

1.2.1 SÍNTESIS DE ESFERAS DE SÍLICE

El método tradicional para la síntesis de esferas de sílice consiste en una modificación del método de Stöber que consiste en el empleo de TEOS, etanol, amoniaco y CTBr como agente director de la estructura. De esta manera se sintetizan esferas de sílice con estructura MCM-41 [60], MCM-48 [39] u otras estructuras silíceas como las sintetizadas por Liu y cols. [61], quienes estudiaron la influencia de las variables de síntesis, determinando que un aumento del tiempo de reacción lleva consigo a un aumento en el volumen de poro, que un aumento en la cantidad de amonio provoca un aumento en el diámetro de poro y una disminución del volumen de poro y del área específica, y que, sin embargo, un aumento en la cantidad de CTBr hace crecer el volumen y el área específica pero permanece intacto el diámetro del poro.

Existen en la bibliografía muchos otros procedimientos para la síntesis de esferas de sílice que engloban el empleo de diferentes surfactantes $EO_mPO_nEO_m$ (óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de etileno) [62]: como, por ejemplo, aquel en el que se emplea una combinación de CTBr con el co-polímero $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (P123) adicionando etanol [63], o la síntesis de las esferas de sílice mediante un sistema del tipo $EO_{76}-PO_{29}-EO_{76}$ /butanol/etanol/agua [64]. También se pueden emplear como agentes directores el octadeciltrimetiloxisilano o la hexadecilamina con etanol o propanol respectivamente [65], o incluso trabajar en ausencia de agente director de la estructura [66] mediante la hidrólisis de feniltrimetoxisilano en medio ácido y su posterior condensación en medio básico. Por otra parte, las esferas de sílice se pueden sintetizar tanto a partir de geles ácidos [67, 68] como básicos [69].

Como se ha visto, existe una gran variedad de métodos que van a dar lugar a esferas de sílice con diferentes características: tamaños de poro nanométricos [60, 65, 66, 69, 70], micrométricos [63, 64] o incluso de cientos de micras [62, 68]; esferas huecas [64, 66, 67] o esferas densas [67]; esferas con tamaños de poro entre 2 y 4 nm [60, 65], o esferas con distribución de tamaños de poro bimodal de hasta 40 nm de diámetro [64, 71].

1.2.2 APLICACIONES DE ESFERAS DE SÍLICE

Las esferas de sílice presentan una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades de: la estabilidad mecánica, control sobre su tamaño y su porosidad, alta área específica y facilidad de funcionalizar su superficie son algunas de ellas. Como ya ocurría con los materiales mesoporosos, las esferas de sílice pueden ser funcionalizadas para mejorar sus propiedades catalíticas. Por ejemplo, Akimoto y cols. [72] demostraron una mayor actividad catalítica básica para la reacción de condensación nitroaldol de nitrometano y p-hidroxibenzaldehído al funcionalizar la superficie con grupos amino (3-aminopropiltrimetoxisilano), y una mayor actividad catalítica ácida para la reacción de condensación entre 2-metilfurano y acetona al funcionalizar la superficie con grupos ácidos sulfónicos [73]. Las esferas de sílice también sirven como material de empaquetamiento en cromatografía, pudiendo emplear un polímero orgánico poroso para inmovilizar las esferas de sílice [74], o únicamente esferas de sílice funcionalizadas con dimetiloctadecilclorosilano para separar pequeñas moléculas aromáticas de grandes biomoléculas como las proteínas

[63]. También se ha publicado el uso de las esferas de sílice como parte de un sensor para detectar vapores de aminas [75].

Al incorporar determinadas especies se pueden modificar las propiedades de las esferas de sílice aumentando el campo de sus aplicaciones. Por ejemplo, la incorporación de Ir en sus cavidades mejora las propiedades de adsorción de hidrógeno [76], la adición de CdS sobre esferas previamente modificadas con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano mejora sus propiedades de fotoluminiscencia y su estabilidad térmica con respecto a las partículas de CdS individuales [77], y la incorporación de CdSe convierte a este material en un semiconductor con aplicaciones en el campo fotoelectrónico [78]. También se ha publicado la adición de plata [79-81] para mejorar sus propiedades ópticas o antibactericidas, la adición de óxido de titanio para mejorar la catálisis en la fotodegradación de la rodamina B [82] o para hacer más eficaz la adsorción de estroncio [83], y la adición de compuestos de Fe para inducir propiedades magnéticas [84, 85].

Una nueva aplicación de las esferas de sílice es el transporte de fármacos como sistemas de liberación controlada dentro del campo de la medicina. Las ventajas que presentan las esferas de sílice, además de las ya mencionadas anteriormente, son su baja toxicidad y biocompatibilidad, su alta estabilidad química y mecánica, su carácter hidrofílico y su estructura porosa que puede modificarse para ajustar la velocidad de difusión del fármaco encapsulado o adsorbido. Esta última característica tiene una gran importancia, puesto que un tiempo correcto de administración y una cinética controlada de emisión mejora la eficacia y evita al mismo tiempo efectos colaterales perjudiciales por emplear un exceso de fármaco que se puede acumular en tejidos sanos. Manzano y cols. [86] estudiaron la influencia de la morfología de MCM-41 en la liberación de ibuprofeno concluyendo que la sílice en forma esférica es mejor vehículo de fármacos que partículas de sílice con formas irregulares, y además obtuvieron mejores resultados al funcionalizar su superficie con 3-aminopropiltrimetoxisilano. Yagüe y cols. realizaron estudios de adsorción de proteínas en esferas de sílice con PEG (poli(etilenglicol)) para mejorar la hidrofiliidad y biodegradabilidad de las esferas de sílice [87]. Otras investigaciones dentro de este campo son el almacenamiento de ibuprofeno en esferas dopadas con Ca [88], el almacenamiento de gentamicina [89], la encapsulación de glucosa oxidasa en esferas funcionalizadas con grupos aminos con (3-aminopropil)trimetoxisilano [90]. Actualmente las investigaciones se orientan a incorporar γ -Fe₂O₃ en las esferas

de sílice [91, 92] con el objetivo de suministrar el fármaco de manera localizada en las proximidades del foco de la enfermedad como, por ejemplo, un tumor. Las partículas magnéticas cargadas con el fármaco se dirigen a las proximidades del tumor mediante la acción de un campo magnético y es allí donde se libera el fármaco y se eliminan cuando la terapia ha sido completa.

Las esferas de sílice empleadas en este trabajo contienen una distribución de poros bimodal: un sistema de poros similar a los del MCM-41, y el otro con un tamaño mayor [71].

1.3 ESFERAS DE SILICALITA-1

1.3.1 INTRODUCCIÓN

Las esferas huecas están alcanzando una considerable importancia debido a sus inusuales propiedades de baja densidad, gran superficie específica, posibilidad de encapsulación y el poder tener un caparazón permeable (si se trata de un material poroso) con porosidad y propiedades variables. Todas estas propiedades abren un amplio abanico de aplicaciones potenciales para estos materiales dentro del campo de la química, biotecnología o como material científico en la liberación controlada de fármacos, almacenamiento de productos químicos, sensores químicos, adsorbentes o catalizadores selectivos de forma. Además, la capacidad de encapsulación de estos materiales dota al interior de las esferas huecas con distintas propiedades magnéticas, electrónicas, catalíticas u ópticas [93-97]. También, se ha publicado la síntesis de esferas huecas con caparazones de distintos materiales como Al_2O_3 [98], carbón [99], Titanio [100, 101], rutilo [102], CuO [103], CO_3O_4 [104], ZnO [96, 105] y zeolitas [106-109]. Uno de los objetivos de este trabajo es la optimización de la síntesis de esferas huecas de zeolita, en concreto de la silicalita-1. Las esferas huecas de silicalita-1 son un material reciente que todavía no está muy estudiado.

1.3.2 SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ZEOLITA

La estrategia general para la síntesis de esferas huecas de zeolita consiste en el uso de una plantilla cuya forma y tamaño va a determinar el producto final. Las esferas de polímeros (látex o poliestireno), sobre las que se realiza la preparación de multicapas de cristales coloidales de zeolita mediante la técnica “layer-by-layer,” son una de las plantillas más usadas [106, 108, 110]. Esta técnica, se basa en interacciones electrostáticas alternando la adsorción de especies con carga positiva (PDDA, PAH)

con especies con carga negativa (PSS, cristales de nanozeolita), dando lugar a la deposición de multicapas nanozeolita/polímero. Después de la deposición de semillas, se procede a la extracción del polímero mediante una etapa de calcinación. Mediante la técnica “layer-by-layer”, se ha publicado la preparación con éxito de esferas huecas de nanocristales de silicalita-1, TS-1, ZSM-5, o zeolitas tipo LTA, BEA o FAU [106, 110, 111].

También se pueden emplear como plantilla esferas de sílice [107, 112], donde la deposición de los nanocristales se lleva a cabo por interacción electrostática entre las esferas de sílice, sobre las que se deposita una sola capa de polímero catiónico, y los nanocristales de zeolita. Aunque Xiong y cols. [113] publicaron otro método para la deposición de semillas de ZSM-5 basado en la técnica PLD (Pulsed laser deposition). Posteriormente estas esferas de sílice con nanocristales se someten a una síntesis hidrotermal líquida [109, 114] o a una síntesis VPT (“Vapor Phase Transport”) [107, 112, 113] con el objetivo de mejorar su estabilidad mecánica.

El empleo de esferas de sílice como plantilla conlleva una serie de ventajas frente al uso de las esferas de poliestireno:

- ◆ Las esferas de sílice se consumen durante la síntesis, evitando el paso de calcinación (para eliminar la plantilla) necesario en el caso del poliestireno. De esta manera, se evitan las posibles fracturas en el caparazón como consecuencia de la eliminación de la plantilla.
- ◆ Los materiales inorgánicos presentan una mayor estabilidad a los cambios ambientales, de solvente, pH, temperatura que son factores importantes por ejemplo a la hora de encapsular un compuesto.
- ◆ Además, los mesoporos en las esferas de sílice son más interesantes a la hora de incorporar especies, que fácilmente quedarían encapsuladas cuando se formaran las esferas huecas de silicalita-1.

Esta última característica posibilita que las esferas huecas de zeolita puedan albergar especies “huésped” en la esfera de sílice antes de la etapa de siembra, lo que dotaría al interior de la capsula con diversas propiedades en función de la sustancia encapsulada. Por ejemplo, Dong y cols. [107] estudiaron la encapsulación de Ag y Fe₂O₃, o Jiang y cols. [114] la encapsulación de Ni. Anteriormente ya se han comentado las posibilidades que presentan los materiales mesoporosos de incorporar

especies. De esta manera las esferas de silicalita-1 podrían actuar como sistemas bifuncionales para adsorción y catálisis cuyo acceso al interior de las partículas, donde se encuentran los componentes activos, estaría controlado por el caparazón de la zeolita.

Aunque las esferas de polímero y las esferas de sílice son las plantillas más conocidas, también se emplean otras como en la síntesis de esferas huecas de silicalita-1 y zeolita Beta a partir de resinas de intercambio con forma esférica [115, 116] o incluso en ausencia de molde en la síntesis de esferas huecas de silicalita-1 de un tamaño de 100 nm-300 nm [117].

Las esferas huecas de zeolita van a heredar en gran medida las propiedades de la zeolita que conforma su caparazón. Por tanto, a continuación se describe brevemente las propiedades de uno de los grupos de materiales microporosos más importantes y estudiados, las zeolitas.

1.4 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que poseen numerosas estructuras con cavidades y tamaños de poro característicos (entre 0,5 nm-1,2 nm), que las convierten en materiales ideales para formar el caparazón de la esfera. Además poseen alta estabilidad térmica, un tamaño de poro uniforme, alta área microporosa y selectividad de forma. Se emplean extensamente en refinado, separación de gases, intercambio iónico, catálisis, adsorción o en detergentes respetuosos con el medio ambiente. En los últimos años se han encontrado nuevos campos de aplicación para las zeolitas: en usos médicos [118], encapsulación de compuestos orgánicos [119], como membranas para pervaporación [120] o para realizar separaciones de gases difíciles [121], como sensores [122, 123], como microrreactores [124]; y más aplicaciones. En este trabajo se realizaron esferas huecas de silicalita-1.

◆ *Silicalita-1*

La silicalita-1 al igual que su isomorfo ZSM-5 posee una estructura zeolítica tipo MFI, una de las estructuras más estudiadas [125, 126] debido a su tamaño de poro medio (0,55 nm, interesante para aplicaciones industriales), su preparación relativamente fácil y su elevada estabilidad térmica y química.

Desde un punto de vista cristalográfico, la silicalita-1 muestra una transición de fase desde simetría monoclinica a rómbica [127, 128]. La temperatura y el

mecanismo de dicha transformación están estrechamente relacionados con la composición y cantidad de defectos de la estructura tetraédrica, además de con la naturaleza y la cantidad de moléculas adsorbidas en los canales zeolíticos. A temperatura ambiente, la silicalita-1 es monoclinica ($P2_1/n$: $a=19,8 \text{ \AA}$; $b=20,1 \text{ \AA}$; $c=13,4 \text{ \AA}$; $\beta=90,9^\circ$) y se transforma reversiblemente a rómbica a temperaturas superiores a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Pnma$: $a=20,0$; $b=19,9$; $c=13,4 \text{ \AA}$). Esta forma rómbica es también estable por inserción de una cantidad suficiente de defectos estructurales [129] o por adsorción de ciertas moléculas en sus canales (benceno, paraxileno, etc.). El polimorfo rómbico estabilizado por defectos se puede revertir a monoclinico tras un tratamiento acuoso [130].

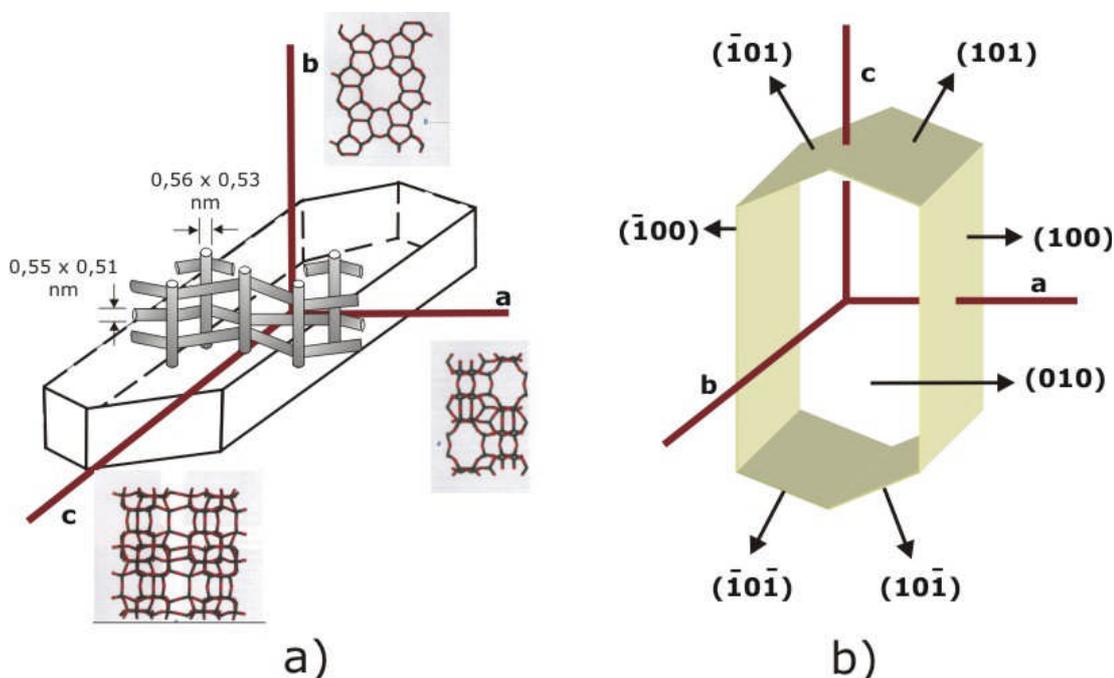


Figura 1-7. Esquema de un cristal con estructura tipo MFI indicando: a) las redes de canales; y b) algunas de las caras cristalográficas más importantes [133].

La estructura tipo MFI, cuya fórmula estructural es $M_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}](H_2O)_{16}$, donde M es un catión monovalente y $n < 27$ [131], puede describirse como un sistema tridimensional con dos tipos de canales (Figura 1-7a): canales rectos con sección prácticamente circular ($0,56 \times 0,53 \text{ nm}$) a lo largo de la dirección "b" (perpendicular a la cara (010)), y canales sinusoidales de sección elíptica ($0,55 \times 0,51 \text{ nm}$) a lo largo de la dirección "a" (perpendicular a la cara (100)). Por tanto, presenta anisotropía bidimensional en su estructura, lo que hace a este sistema zeolítico objeto de muchos estudios básicos relacionados con el transporte selectivo [121, 132]. La densidad estructural de la zeolita tipo MFI es $17,9 \text{ (átomo T/nm}^3\text{)}$. En la Figura 1-7b se muestra la típica forma de prisma hexagonal (o en forma de ataúd) que presentan los cristales

de silicalita-1 y algunas de las caras de estos cristales con sus correspondientes índices de Miller, si bien este hábito de crecimiento puede alterarse usando diferentes agentes orgánicos directores de la estructura [133].

La zeolita tipo MFI se ha sintetizado sobre diferentes soportes, en ellos la dirección de crecimiento más rápido es la "c", porque la tendencia a crecer con su eje "c" perpendicular a la superficie del soporte se ve termodinámicamente favorecida. Una membrana con orientación "c" [134] obliga a las moléculas que la atraviesan a realizar repetidos saltos entre las dos redes de canales, los rectos y los sinusoidales, dificultando el transporte de masa en un factor no inferior a 4,4 respecto al transporte en la dirección "b" [135]. En la Figura 1-8 se muestra un esquema de posibles orientaciones en capas de la zeolita tipo MFI [121].

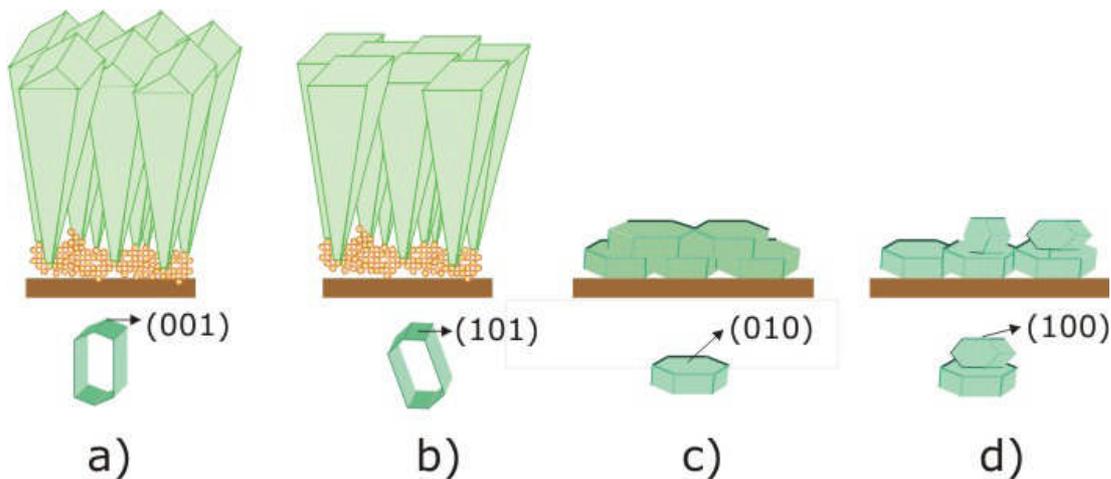


Figura 1-8 Esquemas de capas de zeolita tipo MFI con: a) orientación "c"; b) orientación {h0l}; c) orientación "b" y d) orientación "a-b".

La silicalita-1 se ha estudiado ampliamente, encontrando una gran gama de aplicaciones debido a sus propiedades hidrofóbicas y a su tamaño de poro, alcanzando una gran importancia en el campo de las separaciones. Se han publicado estudios de separaciones de mezclas como CO_2/N_2 [137] o hexano/2,2-dimetilbenceno [138, 139], separaciones de mezclas de isómeros como p/o-xileno [138, 140] o n-butano/iso-butano [140, 141], separaciones de alcanos del gas natural [142] y separaciones por pervaporación de mezclas de compuestos orgánicos como metanol o etanol con agua [143, 144, 145]. La silicalita-1 también se emplea en el campo de catálisis en reacciones de deshidrogenación mejorando su actividad catalítica al incorporar otros elementos como el Mo, Fe, Ti, Ni [146-150], en la isomerización de alcanos [151], en la hidroxilación de benceno a fenol [152], o en la aromatización de metano [153].

En este trabajo se especifica silicalita-1 con el objetivo de diferenciarla de la silicalita-2. Esta última zeolita es un polimorfo de silicio de la ZSM-11 (estructura tipo MEL), al igual que la silicalita-1 lo es de la ZSM-5 (estructura tipo MFI), por ello siguiendo la metodología de Flanigen y cols. [136] se denominó silicalita-2.

1.4.1 SÍNTESIS DE CRISTALES ZEOLÍTICOS

Un paso previo a la consecución del control sobre cualquier tipo de síntesis zeolítica, ya sea para depositar capas sobre membranas [154], fibras [155] o monolitos [156], o para sintetizar esferas huecas [108-111] o cristales aislados, consiste en conocer el mecanismo de crecimiento de los cristales zeolíticos.

Las condiciones más comunes para la síntesis de zeolita requiere reacciones hidrotermales, en las cuales es posible identificar varios componentes: un solvente (agua, etanol, aminas); un agente mineralizante (OH^- , F^-); una fuente que suministre el Al^{3+} o Si^{4+} ; una fuente que suministre el catión de compensación (Na^+ , K^+ , Cs^+) y un agente estructurante (TPAOH, TPABr).

El crecimiento de un cristal, ya sea a partir de una fase líquida, sólida o gaseosa, necesita la formación de un núcleo capaz de crecer. En general, la cristalización es una transición de fase de primer orden donde existe un equilibrio entre las fases líquidas y sólidas, las cuales están separadas por una superficie cristalina con una tensión superficial positiva. Es necesario crear condiciones de sobresaturación para sobrepasar esa barrera de nucleación (zona metaestable) causada por la tensión superficial. Aunque se utiliza la palabra cristalización, el proceso de formación de una zeolita supone un sistema más complejo, donde síntesis (reacción química) y cristalización (formación de cristales) ocurren de modo concomitante.

Las rutas más probables en la formación de zeolitas se describen a continuación en la siguiente secuencia: periodo de inducción, nucleación y crecimiento cristalino [157].

♦ *Periodo de inducción*

El periodo de inducción es el tiempo (t) transcurrido desde que empieza la reacción hasta el punto en el cual los productos cristalinos son observados por primera vez. Para reacciones de precipitación, la teoría clásica de nucleación divide este periodo en varias subunidades:

$$t = t_r + t_n + t_g \quad \text{Ec. 1-3}$$

Donde t_r es el tiempo de relajación, es decir, el tiempo requerido para que el sistema alcance una distribución casi uniforme de los clusters moleculares; t_n es el tiempo para la formación de núcleos estables y t_g es el tiempo necesario para que los núcleos crezcan a un tamaño detectable.

En la Figura 1-9a-b se muestra la evolución ordenada que se produce en este periodo. La fase primaria amorfa es coloidal e invisible a simple vista y representa el producto inicial, inmediato y heterogéneo formado a partir de la combinación de los reactantes precursores. Después de un cierto tiempo (t_r), a cierta temperatura y debido a reacciones de equilibrio, se observa una redistribución de especies y una repartición de los componentes de reacción entre las fases sólidas y líquidas que dan lugar a un precursor semi-organizado llamado fase secundaria amorfa que contiene "islas de orden" o "proto-núcleos". El cambio en la fase amorfa supone un incremento en el orden estructural pero sin llegar a establecerse la estructura zeolítica periódica. Los cationes y los agentes estructurantes juegan un papel clave en la organización de la fase sólida.

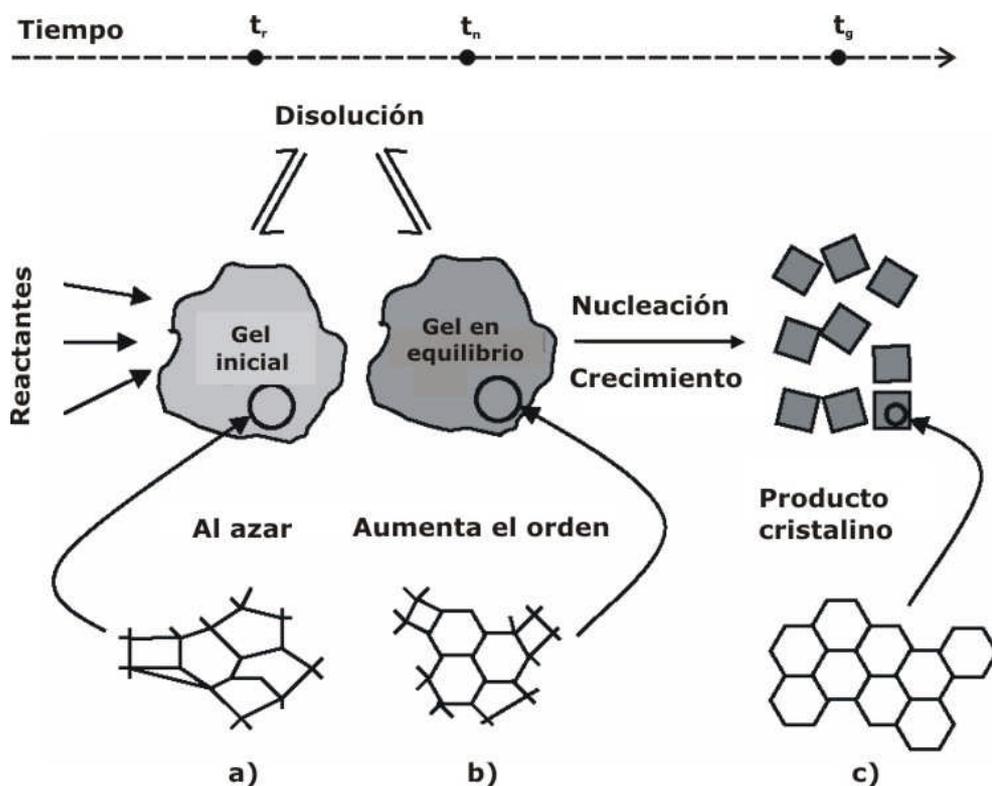


Figura 1-9. Evolución del orden: a) fase primera amorfa; b) fase secundaria amorfa y c) producto cristalino [158].

◆ *Nucleación*

En esta etapa se produce el establecimiento de una estructura bastante regular con una distribución estadística de sitios ordenados permitiendo que la estructura se propague. Se entiende por núcleo un conjunto de partículas estructurales (átomos, iones o moléculas) ordenadamente dispuestas, que pueden servir de semilla para el crecimiento del futuro cristal (Figura 1-9c). Este núcleo se puede formar bien por una serie de partículas que se unen entre sí por fluctuaciones estadísticas (nucleación primaria homogénea) o por una asociación sobre una partícula de impureza o una superficie que actúa como centro de nucleación (nucleación primaria heterogénea). La nucleación inducida por cristales añadidos en el medio reaccionante se llama nucleación secundaria y puede ser considerada un caso especial de la nucleación primaria heterogénea en las cuales las partículas nucleadoras son cristales de la misma fase.

La estabilidad del núcleo depende del radio del mismo. Las partículas que tienen un cierto tamaño crítico tienen la misma tendencia a redispersarse como a crecer, mientras que las que tienen un tamaño superior al crítico pueden sobrevivir y crecer. Para sistemas zeolíticos, Thompson y cols. [158] estimaron un tamaño crítico de 1-8 celdas unidad. Sin embargo, la formación de un núcleo crítico está gobernada por la estructura que se está formando y por las condiciones experimentales.

◆ *Crecimiento cristalino*

A medida que crecen los núcleos y los reactivos se van consumiendo, la solución se vuelve menos sobresaturada y la nucleación es menos probable. Ocurre entonces el crecimiento cristalino, en el cual cada cara del cristal crece, en general, con una velocidad diferente, lo que determina el hábito cristalino. El crecimiento cristalino es limitado por el consumo de los reactivos de la mezcla precursora. Así, al convertirse casi totalmente la fase amorfa en cristalina, la tasa de crecimiento se hace más lenta, alcanzándose el fin de la reacción.

SISTEMA EXPERIMENTAL

2

2.1. PREPARACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

2.1.1. Formación de esferas de sílice mesoporosa

2.1.2. Etapa de deposición de PDDA

2.1.3. Etapa de siembra

2.1.4. Síntesis para la formación de esferas huecas de silicalita-1

2.1.4.1. Síntesis VPT basada en el gel tipo A

2.1.4.2. Síntesis basada en el gel tipo B

2.1.4.3. Síntesis basada en el gel tipo C

2.1.5. Preparación de cristales de silicalita-1

2.2. ENLACE COVALENTE

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

2.3.3. Espectroscopia de emisión atómica (ICP)

2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

2.3.5. Resonancia magnética nuclear (NMR)

2.3.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

2.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

2.3.8. Adsorción de N₂

2.3.9. Microscopio óptico

2.4. MÉTODOS DE ADSORCIÓN

2.4.1. Método I

2.4.2. Método II

2.4.3. Método III

2.4.4. Método IV

2.4.4.1. Cálculo de la capacidad de adsorción

2.4.4.2. Cálculo de las entalpías de adsorción

2. SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

La obtención de las esferas huecas de silicalita-1 requiere un largo proceso de preparación en el que se pueden distinguir varias etapas. La primera consiste en la fabricación de las esferas de sílice mesoporosa de partida, las cuales actúan de soporte para las dos siguientes etapas: la deposición del cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), para cargar la superficie positivamente, y la deposición de las semillas de silicalita-1. Por último es necesario el tratamiento hidrotermal de las esferas de sílice sembradas para la obtención de las esferas huecas de silicalita-1. A continuación se describe en su detalle el procedimiento experimental de cada una de estas etapas que vienen representadas en la Figura 2-1.

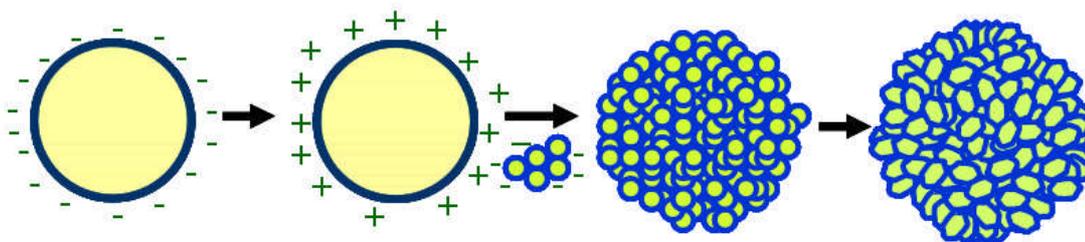


Figura 2-1. Etapas de la formación de las esferas huecas de silicalita-1: síntesis de esferas de sílice, deposición del PDDA, deposición de las semillas y síntesis para la formación de las esferas huecas de silicalita-1.

2.1.1 FORMACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA

En este trabajo las esferas de sílice se sintetizaron a cabo según el procedimiento publicado por Schulz-Ekloff y cols. [71]. Para ello se empleó una fuente de silicio (metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 , Sigma-Aldrich), necesaria para la formación de la pared de las esferas; un surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTBr, Sigma-Aldrich), que es el responsable de la estructura mesoporosa; y por último, un iniciador de la formación de las micelas (acetato de etilo, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sigma-Aldrich, 99,8%).

Las esferas de sílice se prepararon a partir de un gel con una composición de $1,5\text{Na}_2\text{SiO}_3:1\text{CTBr}:361\text{H}_2\text{O}:7,4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, el cual consiste en la adición de: 1 g de Na_2SiO_3 , 1,96 g de CTBr y 35 mL de H_2O en un recipiente de polipropileno; y su posterior agitación hasta una completa disolución. Se obtiene una disolución transparente donde todavía no se produce la condensación del silicio, ni la formación

de partículas sólidas. A continuación se le añaden 3,5 g de acetato de etilo y se agita durante 30 segundos, ya que según los estudios realizados por Rathousky y cols. [159] un periodo mayor de agitación podría conducir a la obtención de una mezcla de partículas de diferentes formas y tamaños. Después la disolución se deja en reposo durante 5 h a temperatura ambiente en el recipiente de polipropileno cerrado, periodo en el cual la disolución adquiere un color blanquecino. Posteriormente el recipiente se destapa y se mantiene durante 50 h a 90 °C. En esta etapa de calentamiento se evapora todo el gel obteniendo un sólido al que se le añade agua para facilitar su extracción por filtración. El sólido se lava repetidamente con agua, luego con etanol y por último se repite el lavado con agua. Las esferas se calcinan a 600 °C durante 8 h, con un rampa de calentamiento y enfriamiento de 0,5 °C/min, para eliminar el surfactante y formar la estructura mesoporosa. Después de cada síntesis nueva de esferas se comprueba que el proceso ha ido correctamente mediante microscopía óptica verificando la forma esférica de las partículas sintetizadas.

El mecanismo de formación de estas esferas de sílice podría tener algunas similitudes con el propuesto por Beck [2, 8] para la síntesis de la MCM-41 (apdo.1.1.1-pag. 150). En este caso, la disminución del pH (de 11,8 a 9,1) [71] producido por la hidrólisis del acetato es lo que provoca la formación de las partículas sólidas [71]. A continuación se describe un posible mecanismo para la formación de las esferas sintetizadas. Antes de comenzar la acidificación, parece que primero se establece una interacción entre las especies de silicato (Si-O^-) y el surfactante catiónico en su fase micelar (Figura 2-2II). Al ocurrir la disminución del pH, los aniones silicato comienzan a polimerizar formando una capa silícea en la región interfacial sílice-surfactante (Figura 2-2III, Figura 2-3a). Después las micelas recubiertas por los polianiones se unen entre si mediante una reacción de condensación (Figura 2-2IV-V). Para ello el ácido acético formado en la hidrólisis del acetato de etilo reacciona con Na_2SiO_3 produciendo $\equiv\text{Si-OH}$, que después se transforma en $\equiv\text{Si-O-Si}$ durante la reacción de condensación. Los aniones silicato que quedan libres en disolución sirven para mejorar el material de construcción de la pared de las esferas de sílice.

Las esferas de sílice sintetizadas poseen el aspecto mostrado en la Figura 2-3b donde se pueden observar esferas de sílice con un tamaño entre 2-4 μm . En el capítulo siguiente se verán las consecuencias en la formación de las esferas de sílice al variar la composición del agua (278-433-516), del silicato de sodio (1-2), del acetato de etilo (15-8-6) o del tiempo de reposo (40 h) (apdo 3.2.1-pag. 197).

2.1.2 ETAPA DE DEPOSICIÓN DE PDDA

El punto isoeléctrico de la sílice es $\text{pH} = 2$, por lo que a $\text{pH} < 2$ presenta carga positiva y a $\text{pH} > 2$ presenta una carga negativa [160]. En el caso concreto de las esferas de sílice sintetizadas, para las condiciones de trabajo empleadas, poseen un potencial Z de $-27,7 \text{ mV}$, es decir, su superficie está cargada negativamente. Por lo que esta no es adecuada para la deposición de semillas ya que también están cargadas negativamente, y existiría un fenómeno de repulsión entre ambos materiales. Por esto es necesaria una etapa previa a la siembra, que consiste en la deposición de un polielectrolito catiónico sobre la superficie de las esferas para cargarlas positivamente. Existe muy poca información detallada de cómo llevar a cabo esta etapa, por lo que se optó por extrapolar la información publicada para esferas de poliestireno [161, 162].

En esta etapa los reactivos utilizados son cloruro de sodio (NaCl , 99,5 % Sigma-Aldrich) y cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA, 20 % en peso, Sigma-Aldrich). Estos reactivos se mezclan para preparar una disolución 0,5 M en NaCl con una concentración de PDDA de 1 mg/mL [161, 162], estas concentraciones son las empleadas por Caruso y cols. [161] para recubrir partículas de poliestireno. Para ello se añaden en un vaso de precipitados: 0,1 g de PDDA, 0,585 g de NaCl y 19,90 g de H_2O . La mezcla se deja agitando hasta obtener una disolución homogénea. El papel del NaCl es apantallar las cargas de las cadenas del polielectrolito, y así evitar la repulsión entre ellas lo que dificultaría su deposición sobre la superficie [163].

Después se prepara otra disolución de 0,2 g de esferas de sílice en 2 mL de agua, a la cual se le añaden 2 mL de la disolución anterior y se agita durante 20 min [164]. A continuación se elimina el exceso de polielectrolito, lavando con agua destilada mediante centrifugación a 9500 rpm durante 20 min. Este lavado se repite cuatro veces. Después, la disolución obtenida se deja evaporando a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener 2 mL de la disolución de esferas de sílice con PDDA, ya que se comprobó que el secado total de esta disolución favorecía la aglomeración final de las esferas.

2.1.3 *ETAPA DE SIEMBRA*

Las esferas de sílice con PDDA poseen un potencial Z de 5,2 mV, por lo que ahora la superficie ya está acondicionada para producirse la unión por interacciones electrostáticas entre las semillas de silicalita-1, cuya preparación se describe a continuación, y la superficie de las esferas. Para ello se pone en contacto la disolución de las esferas de sílice obtenida anteriormente con 16 mL de una disolución de NH_4OH diluida a $\text{pH}=9,5$ y que contiene un 0,25 % en peso de semillas de silicalita-1. Es importante mantener la mezcla a $\text{pH}=9,5$, puesto que un pH mayor puede dar lugar a un exceso de cargas negativas provocando la repulsión entre las semillas, mientras que un pH menor de 9,5 puede disminuir la carga negativa de las semillas silicalita-1 aminorando las interacciones electrostáticas. Estas se irán debilitando cada vez más a medida que el pH de trabajo se acerque al punto isoeléctrico de la silicalita-1 ($\text{pH}=7$) [110]. Después de ajustar la mezcla a un $\text{pH}=9,5$, se agita durante 20 min y se elimina el exceso de semillas de silicalita-1 mediante cuatro etapas de centrifugación a 9500 rpm durante 20 min. La disolución obtenida se evapora a 100°C hasta obtener unos 2 mL de la disolución de esferas sembradas. En la Figura 2-4 parecen las imágenes de SEM de las esferas sembradas.

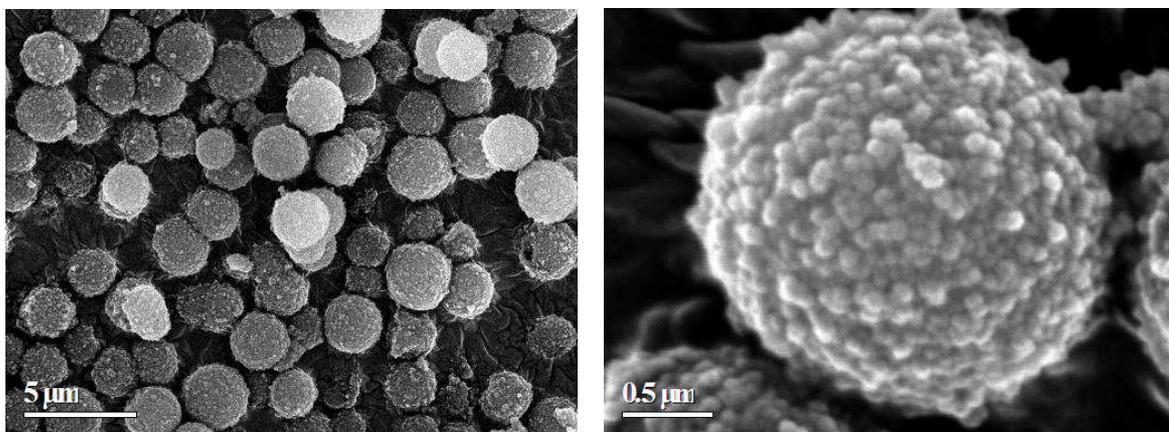


Figura 2-4. Imágenes de SEM de las esferas de sílice sembradas con semillas de silicalita-1.

También se probó la deposición de una segunda capa de PDDA seguida de la deposición de una segunda capa de silicalita-1 para conocer su efecto en la síntesis de esferas huecas de silicalita.

♦ *Preparación de semillas de silicalita*

Para llevar a cabo la etapa de siembra, previamente se prepararon las semillas de silicalita-1 según el procedimiento reportado por Mintova y cols. [165]. Este consiste en la preparación de una disolución de 18,08 g de tetraetilortosilicato (TEOS,

98%, Sigma-Aldrich) y 31,62 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1M, Sigma-Aldrich). Esta disolución, que tiene una composición de 9TPAOH:25SiO₂:408H₂O:100EtOH, se deja agitando durante 24 h y se lleva a síntesis hidrotermal, en un recipiente de polipropileno herméticamente cerrado, a 90 °C durante 20 h. La disolución obtenida se centrifuga, se decanta y se rellena con agua destilada para ser de nuevo centrifugada. Este proceso se repite hasta alcanzar un pH= 7 del decantado. Se midió el tamaño de las semillas obtenidas mediante espectroscopia de correlación de fotones obteniéndose un tamaño aproximadamente de 160 nm. Las semillas obtenidas se almacenan en forma de disolución con una concentración de aproximadamente 40 mg/L.

2.1.4 SÍNTESIS PARA LA FORMACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

Durante esta etapa las semillas de silicalita-1 situadas sobre la superficie de las esferas crecen hasta formar cristales de silicalita-1 gracias al aporte de nutrientes, no solo suministrados por el gel de síntesis, que en ocasiones se puede prescindir de ellos, sino también a los suministrados por las esferas de sílice, puesto que ellas mismas actúan como nutrientes consumiéndose durante la síntesis y obteniéndose así esferas huecas de silicalita-1. Además de los nutrientes son necesarios un tiempo y temperatura de síntesis adecuados para el crecimiento de las semillas. Esta síntesis se trata de un crecimiento secundario donde las semillas actúan como punto de nucleación. En este trabajo se emplearon tres tipos de síntesis: síntesis VPT basada en el gel de Dong (gel tipo A) [107], síntesis basada en el gel de Dong (gel tipo B) [166] y la síntesis basada en el gel de Tsapatsis (gel tipo C) [154].

Los equipos empleados en estas síntesis son los mismos que se describen para la síntesis de los materiales isomorfos de la umbita: los autoclaves, las estufas de síntesis y las estufas de secado (apdo. 2.1.1.2.1-pag. 29). Aunque existen dos novedades:

- ◆ *Estufa rotatoria*, es una estufa como las ya descritas anteriormente pero con un sistema de rotación horizontal del autoclave en torno a su eje longitudinal favoreciendo la mezcla del gel que está en contacto directo con las esferas sembradas (Figura 2-5a).
- ◆ *Síntesis VPT (“Vapor Phase Transport”)*, en ella, los nutrientes y el agente mineralizante se encuentran como “gel seco” sobre algún soporte

(discos, soportes tubulares) permaneciendo separado de los compuestos orgánicos que actúan como agente estructurante, es decir, las esferas de sílice sembradas (nutrientes y puntos de nucleación) no están en contacto directo con la disolución del agente estructurante. Para ello es necesario colocar en el interior del autoclave, un soporte que mantiene una canastilla donde se depositan las esferas sembradas a una altura suficiente para que no haya contacto con la disolución de síntesis (Figura 2-5b), que se coloca en el fondo del autoclave. De esta manera se evita la aparición de puntos de nucleación no deseados y se promueve el crecimiento en las semillas de silicalita-1 depositadas sobre la superficie de las esferas. La exposición de las semillas a la acción de los vapores orgánicos produce la zeolitización de las esferas.

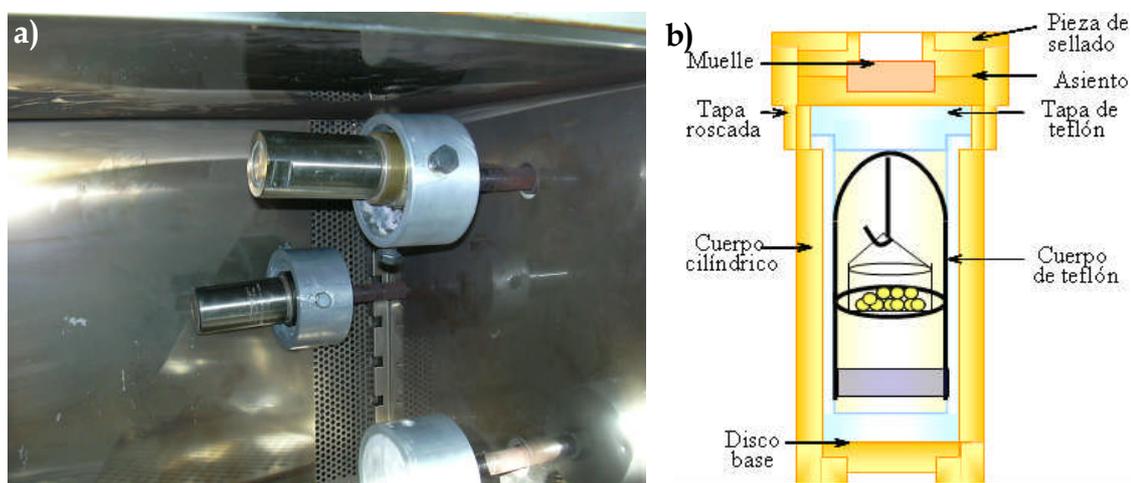


Figura 2-5. a) Estufa de síntesis rotatoria; b) sistema experimental de la síntesis VPT.

2.1.4.1 Síntesis VPT basada en el gel tipo A

Esta síntesis VPT (Vapor Phase Transport) se basa en el procedimiento empleado por Dong y cols. [107] para la síntesis de esferas huecas de silicalita-1. Consiste en añadir en el fondo del autoclave una mezcla de 3 mL de trietilamina (Et_3N , 99,5 %, Sigma-Aldrich), 0,1 mL de etilendiamida (EDA, 99 %, Sigma-Aldrich) y 0,5 mL de agua, lo que corresponde a una composición del gel de $1\text{Et}_3\text{N}:0,05\text{EDA}:0,85\text{H}_2\text{O}$ y que se ha denominado "gel tipo A". A continuación se depositan sobre la canastilla 0,05 g de esferas de sílice sembradas. De esta manera las semillas de silicalita-1 están por una parte en contacto directo con los nutrientes (esferas de sílice), y por otra con los vapores orgánicos que actúan como agente estructurante y que se forman al introducir el autoclave cerrado herméticamente en una estufa a la temperatura de síntesis. Durante el proceso de síntesis se consume la

sílice mesoporosa y se produce la zeolitización de las semillas formando una capa de silicalita-1 autosoportada en forma de esfera. El material obtenido se lava reiteradamente con agua, se seca en la estufa a 90 °C y por último, se calcina a 480 °C durante 8 h con una rampa de enfriamiento y calentamiento de 0,5 °C/min.

La composición de la mezcla orgánica permanece constante (1Et₃N:0,05EDA:0,85H₂O) en todos los experimentos, variando la temperatura de síntesis (140 y 180 °C) y el tiempo de síntesis (1, 2 y 3 días) como se explicará en el capítulo de resultados (3.3.1-pag. 206).

2.1.4.2 Síntesis basada en el gel tipo B

Esta síntesis hidrotermal está basada en el procedimiento empleado por Dong y cols. [166] para la formación de esferas de silicalita-1 a partir de esferas de sílice sembradas. Para llevar a cabo esta síntesis se añaden en el fondo del autoclave las cantidades correspondiente de cada reactivo mostradas en Tabla 2-1: TPAOH (1 M, Sigma-Aldrich), TEOS (98 %, Sigma-Aldrich), agua y esferas de sílice sembradas. Después el autoclave se cierra herméticamente y se lleva a una estufa donde permanece durante 4h a la temperatura de síntesis. El material obtenido se filtra, se lava y se calcina a 480 °C durante 8 h con una rampa de enfriamiento y calentamiento de 0,5 °C/min. Es importante destacar que la composición de SiO₂ del gel tiene en cuenta tanto el aporte de silicio del TEOS como el de las esferas de sílice, para ello se supone que el 100 % del peso de las esferas, que están calcinadas, corresponde a SiO₂.

Tabla 2-1. Condiciones de síntesis hidrotermal para las esferas huecas de silicalita-1 según el gel de tipo B

Composición molar	Gel de síntesis (g)
1TPAOH:3,32SiO ₂ :555H ₂ O	0,25TPAOH+0,05Esf+2,25H ₂ O
1TPAOH:6,6SiO ₂ :555H ₂ O	0,125TPAOH+0,05esf+1,125H ₂ O
1TPAOH:6,6SiO ₂ :555H ₂ O	0,125TPAOH+0,05esf+1,125H ₂ O
1TPAOH:7,8SiO ₂ :568H ₂ O	0,125TPAOH+0,05esf+1,125H ₂ O+0,03TEOS
1TPAOH:6,6SiO ₂ :583H ₂ O	1,1TPAOH+0,05esf+9,1H ₂ O+1,38TEOS

Las condiciones de síntesis (100_3,3_3,3) mostradas en la primera fila de la Tabla 2-1 corresponden a las utilizadas por Dong y cols. [166], y que en este trabajo se denomina “gel tipo B”. A partir de estas condiciones se realizaron variaciones en la temperatura y la composición.

2.1.4.3 Síntesis basada en el gel tipo C

Esta síntesis hidrotérmica basada en lo que se denomina gel tipo C, se emplea para la preparación de membranas de silicalita-1 por crecimiento secundario sobre soportes tubulares de alúmina [154] o sobre discos de alúmina [140]; sin embargo, no se ha publicado su utilización para la formación de esferas huecas de silicalita-1.

Para llevar cabo esta síntesis, primero se prepara el gel de síntesis añadiendo las cantidades de hidróxido de potasio (KOH, 85% en peso, Merck), bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 98% en peso, Sigma-Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, 98 % en peso, Sigma-Aldrich) y agua que se muestran en la Tabla 2-2 según sea la composición del gel que se quiere preparar, y se deja agitando durante 4 h. Al igual que en el caso anterior, la composición molar de SiO₂ del gel incluye tanto el Si procedente del TEOS como el procedente de las esferas de sílice. Una vez pasadas las 4 h, se añaden 10 mL de esta disolución a un recipiente que contiene los 2 mL de esferas de sílice sembradas. La disolución resultante se somete a ultrasonidos durante 10 minutos, y después se echa al autoclave, el cual se rellena con el gel sobrante hasta que falte 1 centímetro y medio para alcanzar el borde del autoclave, lo que corresponde a unos 35 mL del gel. En este caso el volumen de gel para los distintos experimentos es constante. El autoclave se cierra y se hace rotar a la temperatura de síntesis durante el tiempo adecuado. El sólido obtenido se recoge mediante filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C. El agente estructurante utilizado (TPABr) se elimina por calcinación a 480 °C durante 8 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 0,5 °C/min. Los geles que poseen una composición molar de SiO₂ de 1,7, 3,9, 6,3 y 5,6 se sometieron a una temperatura de 175 °C durante 12 h, mientras que el gel con una composición de SiO₂ de 8 se sometió a 0,5, 2, 6, 12 y 24 h a 175 °C; y 12 h a 90 y 140 °C, también se empleó una rampa de temperatura de 2 h 175 °C y 11 h 90 °C. En la Tabla 3-5 se resumen estas condiciones de síntesis.

Tabla 2-2. Condiciones de síntesis hidrotérmal para las esferas huecas de silicalita-1 según el gel de tipo C

Composición molar	Gel de síntesis (g)
1KOH:1TPABr:1,7SiO ₂ :1065H ₂ O	0,16KOH+0,76TPABr+54,5H ₂ O
1KOH:1TPABr:3,9SiO ₂ :1065H ₂ O	0,16KOH+1,29TEOS+0,76TPABr+54,5H ₂ O
1KOH:1TPABr:6,3SiO ₂ :1065H ₂ O	0,16KOH+2,68TEOS+0,76TPABr+54,5H ₂ O
1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	0,08KOH+1,34TEOS+0,38TPABr+54,5H ₂ O
1KOH:1TPABr:5,6SiO ₂ :2130H ₂ O	0,08KOH+0,65TEOS+0,38TPABr+54,5H ₂ O

2.1.5 PREPARACIÓN DE CRISTALES DE SILICALITA-1

En este trabajo se realizó la síntesis de cristales de silicalita-1 aislados según el procedimiento empleado por Lai y cols. [121] con el objetivo de poder comparar los resultados que presentan los cristales de silicalita-1 agrupados en forma de esferas con una cavidad interna frente a los resultados que presentan los cristales de silicalita-1 aislados.

El procedimiento de síntesis consiste en la preparación de un gel con una composición molar de 5SiO₂:1TPAOH:500H₂O:20EtOH. Para ello se agita durante 1 h una disolución que contiene 11,8 g TEOS (98% en peso, Sigma-Aldrich) y 91,02 g de agua. Después se añade 11,24 g de TPAOH (98% en peso, Sigma-Aldrich) y la disolución resultante se agita durante 1 h más. El gel preparado se deposita en un autoclave y se mantiene a una temperatura de 130 °C durante 12 h. El sólido obtenido se separa mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 min y se lava con agua destilada. Este proceso se repite cuatro veces más. Después para eliminar el agente estructurante se calcina a 525 °C durante 10 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 1 °C/min. Los cristales obtenidos poseen un tamaño aproximadamente de 1±0,4x1,5±0,5 μm medidos por SEM, tras el examen de unos 15 especímenes.

La síntesis de las esferas de sílice, de las esferas de silicalita-1 y de los cristales de silicalita-1 tienen en común la necesidad de llevar a cabo una etapa final de calcinación para eliminar el agente estructurante. En la Figura 2-6 se muestra el análisis termogravimétrico de estas muestras antes y después de ser calcinadas para comprobar que las condiciones de calcinación son adecuadas para eliminar el agente

estructurante. La pérdida en peso en la eliminación del agente estructurante ($T > 200$ °C) después de la etapa de calcinación es del 1,7, 1,80 y 1,67 % para las esferas de sílice, los cristales de silicalita-1 y de las esferas huecas de silicalita-1 respectivamente, frente al 46,7, 14,15 y 12,7 % que eliminarían si no se realizara la etapa de calcinación.

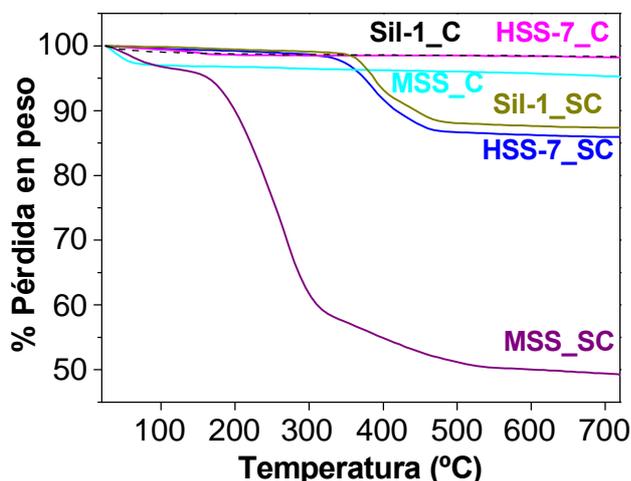


Figura 2-6. TGA de las muestras: esferas de sílice sin calcinar (MSS_SC) y calcinadas (MSS_C); cristales de silicalita-1 sin calcinar (Sil-1_SC) y calcinados (Sil-1_C); y esferas huecas de silicalita-1 sin calcinar (HSS-7_SC) y calcinadas (HSS-7_C), sintetizadas con un gel de composición 1KOH:1TPABr:8SiO₂:2130H₂O a 175 °C durante 12 h.

2.2 ENLACE COVALENTE

La presencia de una elevada concentración de defectos de conectividad en los materiales mesoporosos es una consecuencia directa de su mecanismo de formación. Los grupos Si-OH influyen marcadamente en las propiedades del material. En general, su afinidad por las moléculas polares aumenta con la concentración de silanoles, grupos capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos químicos formando enlaces covalentes del tipo Si-O-R.

Este enlace que se acaba de describir, se empleó para unir las esferas de sílice sobre diferentes tipos de soportes. Este proceso se produce en dos etapas: el pretratamiento de la superficie del soporte y la posterior adhesión de las esferas (Figura 2-7a). El soporte y las esferas de sílice deben estar secos antes de su utilización para evitar la formación de puentes de hidrógeno entre los OH de la superficie y el agua provocando la desactivación del soporte.

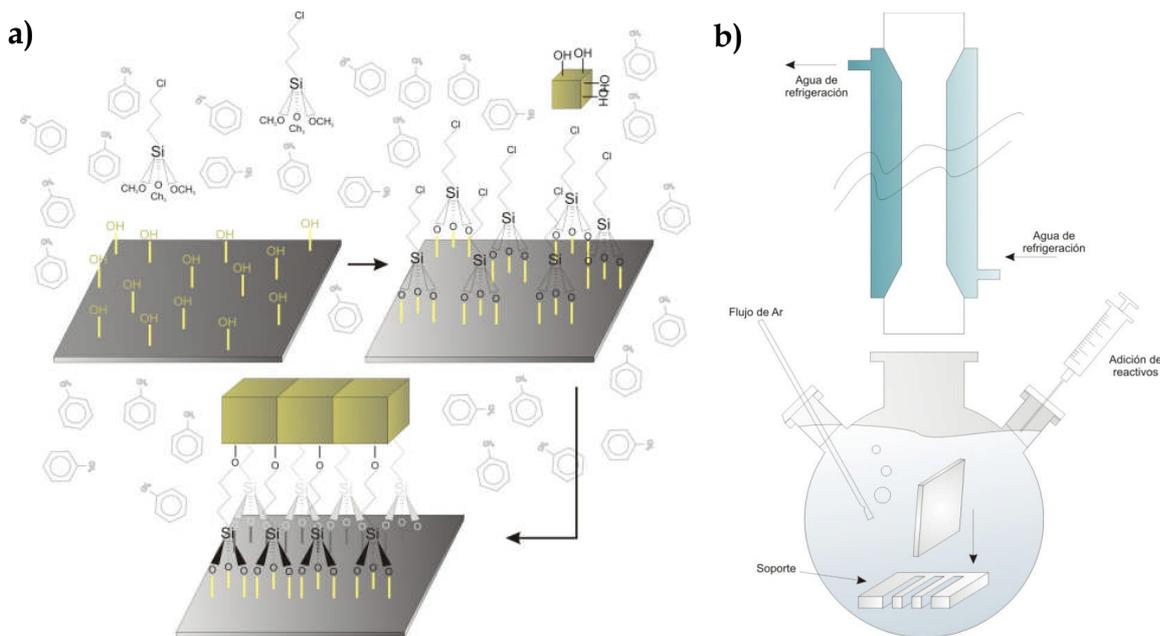


Figura 2-7. a) Etapas del enlace covalente, funcionalización del soporte y unión de los cristales. b) Montaje experimental utilizado en el enlace covalente.

El sistema experimental queda reflejado en la Figura 2-7b. Para llevar a cabo la primera etapa, se introducen el soporte y 50 mL de tolueno (99,8 % en peso, Sigma-Aldrich) anhidro en un matraz cerrado de tres vías. Por una de sus bocas se añade un flujo de Ar para mantener una atmósfera inerte a lo largo de todo el proceso, por la otra se añade el reactivo mediante una jeringuilla mientras que la tercera está conectada a un sistema de refrigeración. El matraz se encuentra sobre una manta calefactora que se encarga de calentarlo a 110 °C. Tras 30 min a esta temperatura se añade 3-cloropropiltrimetoxisilano ($3\text{-ClCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), el cual se une a los grupos OH de la superficie provocando su funcionalización mediante los grupos Cl, gracias a los cuales se unirán las esferas de sílice en la etapa posterior. La reacción se mantiene durante 3 h. A continuación el sistema se desmonta para sacar el soporte, limpiarlo con tolueno anhidro y secarlo a temperatura ambiente.

Una vez que se activa la superficie, se procede al contacto de las esferas de sílice con el soporte pretratado. El soporte se coloca verticalmente sobre una pieza de teflón y sobre sus dos lados se colocan sendos cubreobjetos de cuarzo. Esto deja únicamente unas micras de espacio entre el soporte y el cubreobjetos para favorecer la formación de una monocapa. Sobre este soporte se añaden 40 mL de tolueno y 50 mg de esferas de sílice secas. El lugar de contacto se puede realizar en:

- ◆ El matraz de tres vías de la etapa anterior, manteniendo la atmósfera de Ar y la temperatura a 110 °C durante 3 h.

- ◆ Un vaso de precipitados, el cual una vez adicionada las esferas de sílice se coloca en un baño de ultrasonidos en el centro de la fuente y pegado al fondo del ultrasonidos para alcanzar la máxima potencia de las ondas durante 5 minutos.

Posteriormente se eliminan las esferas de sílice que no se unieron a la superficie por enlace covalente, mediante el lavado por ultrasonidos del soporte con tolueno anhidro fresco durante 30 s.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización empleadas son difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de emisión atómica (ICP), análisis termogravimétrico (TGA), resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por adsorción de N₂. Las cuatro primeras técnicas ya se han descrito en el apdo. 2.2 (pag. 31), por lo que a continuación únicamente se explica el objetivo del empleo de estas técnicas en esta sección. Para el resto de las técnicas se añadirá una breve información sobre los equipos empleados.

La difracción de rayos X y la microscopía electrónica se emplearon en los tres tipos de síntesis. El resto de las técnicas se emplearon únicamente en algunas de las muestras sintetizadas según la síntesis basada en el gel tipo C.

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD, "X-RAY DIFFRACTION")

En este trabajo se emplearon tres tipos de síntesis, sobre las que se realizaron modificaciones en la composición del gel, en el tiempo de síntesis y en la temperatura de síntesis, pudiendo obtener material amorfo en algunas de las condiciones de síntesis empleadas. La difracción de rayos X sirvió para conocer que condiciones de síntesis llevan a la formación de material cristalino de silicalita-1. Para ello se compararon los difractogramas de las muestras sintetizadas con las reflexiones del patrón de la fase tipo MFI.

2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM, "SCANNING ELECTRON MICROSCOPY")

La microscopía electrónica de barrido permitió conocer el aspecto de las muestras sintetizadas. Por ejemplo, gracias a esta técnica se escogió el método de

Schulz-Ekloff para la formación de las esferas de sílice, puesto que con otros métodos no se observó la presencia de esferas en las imágenes de SEM.

En el caso de las esferas huecas de silicalita-1, esta técnica ayudó a determinar como influyen las variables de síntesis en la aglomeración, en el porcentaje de esferas incompletas y el tamaño de los cristales de silicalita-1. De esta manera, se pudieron determinar las ventajas y desventajas de los tres tipos de síntesis empleadas, y en cada uno de ellos conocer cuáles son las condiciones óptimas de síntesis.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA (ICP, "INDUCTIVELY COUPLED PLASMA")

Esta técnica se empleó para las muestras sintetizadas según el método basado en el gel tipo C a distintos tiempos de síntesis. Con esta técnica se determinó la cantidad de silicio que contiene el gel después de la síntesis hidrotermal. Se conoció la concentración de Si del gel a lo largo del tiempo y así obtener información acerca del consumo de la sílice del gel por parte de las semillas de silicalita-1 o de la sílice que llega al gel debida a la disolución de la sílice de las esferas.

2.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA, "THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS")

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo sobre las muestras sometidas a los distintos métodos de adsorción I, II, III y IV explicados en el apdo. 2.4. (pag. 188). Esta técnica permitió conocer la cantidad adsorbida y la temperatura a la cual se elimina el adsorbato. Se evaluó el comportamiento de adsorción de las distintas muestras (cristales de silicalita-1, esferas de sílice y esferas huecas de silicalita-1) con los distintos adsorbatos, y además se puede considerar como un test de calidad de las esferas huecas de silicalita-1.

2.3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, NMR ("NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE")

En la resonancia magnética nuclear el analito se coloca en un intenso campo magnético para que los núcleos absorban energía como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo magnético.

En este trabajo se realizó la resonancia magnética nuclear del Silicio-29 con el espectrómetro Broker AV 400 WB, que opera con una frecuencia de resonancia de 79,49 MHz y posee una sonda de 4 mm. Las medidas se llevaron a cabo con un

tiempo de contacto de 3,5 ms, una duración del impulso de 4 μm , un desfase de 5 s y una velocidad de rotación de 10 kHz. El patrón interno empleado es ácido 3-trimetilsilil-1-propanosulfónico. En lo referente a la preparación de muestras, estas se machacaron para ser homogeneizadas y facilitar el análisis del exterior y del interior de las esferas.

Esta técnica permitió conocer los distintos entornos químicos que presenta el silicio en las esferas de sílice, en los cristales de silicalita-1 y en dos muestras de esferas huecas de silicalita-1 sintetizadas a distintos tiempos. Dio información sobre si el Si se encuentra formando una red cristalina, o en forma de silicatos lineales o laminares más propios de la sílice mesoporosa o de defectos en la superficie. Además, uno de los aspectos singulares de los espectros de NMR es la proporcionalidad directa entre las áreas de los picos y el número de núcleos responsables de la aparición del pico, por lo que se pudo comparar de manera cualitativa los diferentes tipos de Silicio de las muestras analizadas.

2.3.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY")

En la espectroscopia infrarroja la muestra es irradiada por un haz de radiación electromagnética infrarroja cuya energía no es suficiente para producir transiciones electrónicas a diferencia de lo que ocurre con la radiación de rayos X. Sin embargo, si la frecuencia de radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La espectroscopia en el infrarrojo tiene su origen en estas vibraciones moleculares.

En este trabajo se empleó un espectrómetro de reflectancia difusa en el infrarrojo con transformada de Fourier (DRIFTS) de la marca "Mattson Research Series spectrometer" con un detector MCT (mercurio-cadmio-teluro) refrigerado por N_2 líquido. Los espectros de las muestras se tomaron haciendo 80 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . Se analizaron los espectros en el intervalo $550\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$.

Para analizar la muestra se preparó una mezcla del 0,1 % en peso de la muestra con KBr, esta mezcla se pulverizó y se homogeneizó con un mortero de ágata. El empleo de esta técnica ayudó a corroborar las diferencias existentes entre las esferas de sílice y las esferas huecas de silicalita-1.

2.3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM, "TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY")

El microscopio electrónico de transmisión dirige un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) a la muestra provocando que parte de estos electrones pasen a través de la muestra formando la imagen de la estructura interna de los materiales. Dado que los materiales sólidos son altamente absorbentes del haz de electrones, las muestras deben ser muy delgadas para favorecer la transmisión a través de la muestra de una fracción apreciable del haz de electrones. El haz transmitido se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

El equipo empleado es un JEOL 2000 FXII (200 kv) con una resolución punto a punto de 0,28 nm. La muestra a analizar se dispersa en agua con ayuda del ultrasonidos durante unos minutos. Después con una pipeta se depositan unas gotas de la suspensión en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C, y se deja secar durante unos minutos.

Con esta técnica se obtuvo información acerca del grosor de la capa de silicalita y del material microporoso en las esferas huecas de silicalita-1 sintetizadas a dos tiempos de síntesis distintos.

2.3.8 ADSORCIÓN DE N₂

Las medidas de adsorción de N₂ dan información sobre el área (externa e interna) y la estructura porosa de los sólidos. Se trata de una adsorción física donde las moléculas del gas se unen a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (fuerzas de van der Waals) mediante un proceso exotérmico en el que los calores liberados, ΔH_{ads} , (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conoce como isothermas de N₂. Esta técnica permitió clasificar las isothermas de las muestras analizadas dentro del tipo I (típica de materiales microporosos) o del tipo IV (típica de materiales mesoporosos) según la clasificación de la IUPAC.

El equipo empleado es un Micromeritis ASAP 2020 que consta de dos zonas: una de desgasificación (2 puertos) y otra de análisis (1 puerto). El análisis se realizó sobre 0,12 g de muestra (el fabricante del aparato recomienda la exposición al N₂ de al menos 80 m²), la cual se coloca en un bulbo y se conecta al puerto de

desgasificación. El proceso de desgasificación es necesario para eliminar cualquier impureza adsorbida y consistió en mantener la muestra a 400 °C durante 8 h con un rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después se calcula el peso exacto de la muestra sin sacarla del bulbo y este se ancla en el puerto de análisis. El análisis realizado permite calcular las áreas microporosa y mesoporosa del material, para ello se suministran dosis de N₂ de 3 cm³(STP)/g hasta alcanzar una presión relativa de 0,01. Los datos obtenidos en esta etapa corresponden al análisis microporoso. Después el equipo va añadiendo dosis de N₂ para alcanzar las presiones relativas que se le indican (0,02, 0,03, 0,045, 0,06, 0,08 y así hasta 0,99), en caso de que la cantidad adsorbida necesaria para llegar a estas presiones relativas fuera superior 20 cm³(STP)/g, el equipo recoge un punto intermedio correspondiente a dicha dosis (20 cm³(STP)/g). Entre dosis y dosis el equipo espera a alcanzar el equilibrio durante un determinado tiempo.

Los datos obtenidos a partir de las muestras sintetizadas se emplearon para realizar: análisis BET (Brunauer-Emmet-Teller) para calcular el área específica, el método t-plot para calcular el área microporosa y externa, y el análisis de BJH (Barret-Joyner-Halenda) para conocer la distribución de poros mesoporos. De esta manera se conoció las diferencias en la estructura porosa entre las esferas de sílice, los cristales de silicalita-1 y las esferas de silicalita-1 así como la evolución de la estructura porosa al aumentar el tiempo de síntesis.

2.3.9 MICROSCOPIO ÓPTICO

Un microscopio óptico emplea fotones de luz visible, que tras interactuar con la muestra, son recogidos por una lente, convirtiendo el objeto en imagen y produciendo un aumento de ella. La resolución de un microscopio óptico es mucho menor que la de un microscopio electrónico, ya que el primero utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible mientras el segundo emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda.

El microscopio electrónico empleado es de la marca Leica con objetivos de x50 y x100. Esta herramienta se empleó para obtener imágenes de las esferas de sílice en distintos ámbitos: por ejemplo, en el recubrimiento de las esferas de sílice en distintos soportes, en la observación de la forma de las muestras obtenidas al realizar cambios en las condiciones de síntesis y como un test rutinario de la calidad de las esferas de sílice sintetizadas.

2.4 MÉTODOS DE ADSORCIÓN

Algunas de las muestras sintetizadas se pusieron en contacto con adsorbatos de distintos tamaños con el objetivo de conocer los diferentes comportamientos de adsorción entre las esferas de sílice (material mesoporoso), cristales de silicalita-1 (material microporoso) y las esferas huecas de silicalita-1 (una capa de material microporoso que se encuentra rodeando una gran cavidad) sintetizadas a partir del gel tipo C. En todos los casos los resultados obtenidos se analizaron mediante la termobalanza Mettler Toledo descrita en el apdo. 2.2.3 (pag. 32). Las Figura 2-8 y Figura 2-9 esquematizan los métodos de adsorción empleados: métodos I, II, III y IV.

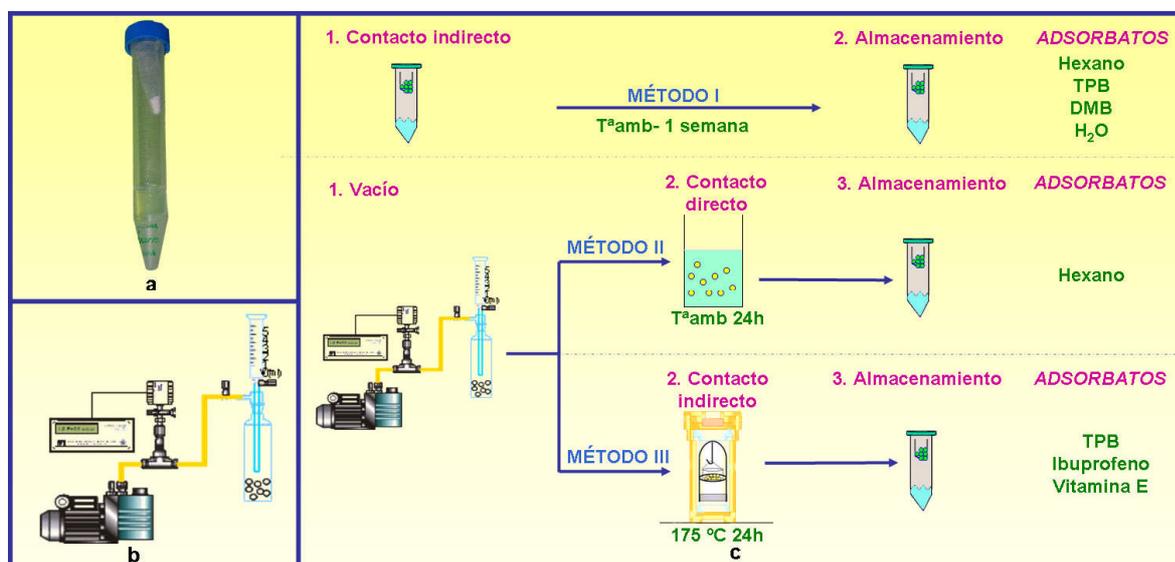


Figura 2-8. a) Fotografía del método I; b) esquema de la etapa de vacío; c) esquema de los métodos de adsorción: I, II y III.

2.4.1 MÉTODO I

Este método consiste en someter la muestra a una atmósfera saturada del adsorbato durante una semana a temperatura ambiente. Para ello se colocan unos 0,5 g de la muestra en un microtubo eppendorf de 1,5 mL sin tape. Este microtubo eppendorf se introduce a su vez en otro tubo eppendorf de 15 mL de capacidad donde se encuentra el adsorbato. Este tubo de mayor capacidad posee un diámetro tal que al introducir el microtubo eppendorf, este queda suspendido evitando el contacto directo del adsorbato con la muestra. En el fondo del tubo de mayor capacidad se añaden unos 5 mL del adsorbato (Figura 2-8a). De esta manera, la muestra está en contacto con los vapores de estos adsorbatos. Los adsorbatos escogidos para la adsorción mediante este método son triisopropilbenceno (TPB, 97

% en peso, Sigma-Aldrich), 2,2 dimetilbutano (DMB, 99 % en peso, Sigma-Aldrich), n-hexano (99 % en peso, Sigma-Aldrich) y agua destilada.

2.4.2 MÉTODO II

En este método la muestra se mantiene en contacto directo con el adsorbato líquido durante 24 h. Antes de esta etapa de adsorción, la muestra se somete durante 1 h a vacío (0,02 bar) producido por una bomba de marca Edwards para eliminar cualquier otra especie adsorbida. El adsorbato escogido en este método es una molécula pequeña como el n-hexano.

El procedimiento experimental para el pretratamiento consiste en añadir 0,5 g de muestra a un receptáculo de vidrio abierto con una boca en su parte lateral que se conecta a la bomba de vacío. Para este recipiente se diseñó una tapa de vidrio que permite cerrarlo herméticamente manteniendo las condiciones de vacío, y que además tiene la peculiaridad de estar conectado a una bureta mediante una válvula (Figura 2-8b). Cuando el dispositivo de vidrio está cerrado, se añaden 10 mL de hexano en la bureta con la válvula cerrada. Entonces comienza la etapa de vacío, cuando pasa 1 h se apaga la bomba y se abre la válvula permitiendo el paso del hexano que se encuentra en la bureta. La mezcla de la muestra con el adsorbato se trasvasa a un vaso de precipitados y se agita durante 24 h. El sólido se recupera mediante centrifugación a 9500 rpm durante 20 min. El sólido recogido se almacena en atmósfera saturada de n-hexano en un procedimiento similar al método I en espera de ser analizado por TGA. Como se comentará en el apartado de resultados existe una etapa de pretratamiento en la termobalanza para eliminar el hexano que no esté adsorbido en la superficie.

2.4.3 MÉTODO III

En este método, son los vapores de adsorbato que se forman a temperaturas elevadas los que entran en contacto con la muestra. En este caso los adsorbatos son moléculas grandes como: triisopropilbenceno (TPB, 96 % en peso, Sigma-Aldrich), ibuprofeno (98% en peso, Sigma-Aldrich) y vitamina E ((+)- α -tocoferol, Sigma-Aldrich).

El método III también se inicia con una etapa de pretratamiento similar a la del método II donde la muestra (0,5 g) se somete a vacío durante 1 h con la diferencia que en este caso no se añade el adsorbato.

La etapa de adsorción se lleva a cabo en un autoclave con las mismas características que el descrito para la síntesis VPT (apdo. 2.1.4-pag. 176). En él, la muestra pretratada se coloca en la canastilla y en el fondo del autoclave se añaden los 10 mL del adsorbato. El autoclave se mantiene a 175 °C durante 24 h, por lo que son los vapores de adsorbato los que entra en contacto con la muestra. Las esferas cargadas se recogen y se almacenan como en los métodos anteriores hasta ser analizadas. También se realiza una etapa de pretratamiento *in situ* antes del análisis termogravimétrico.

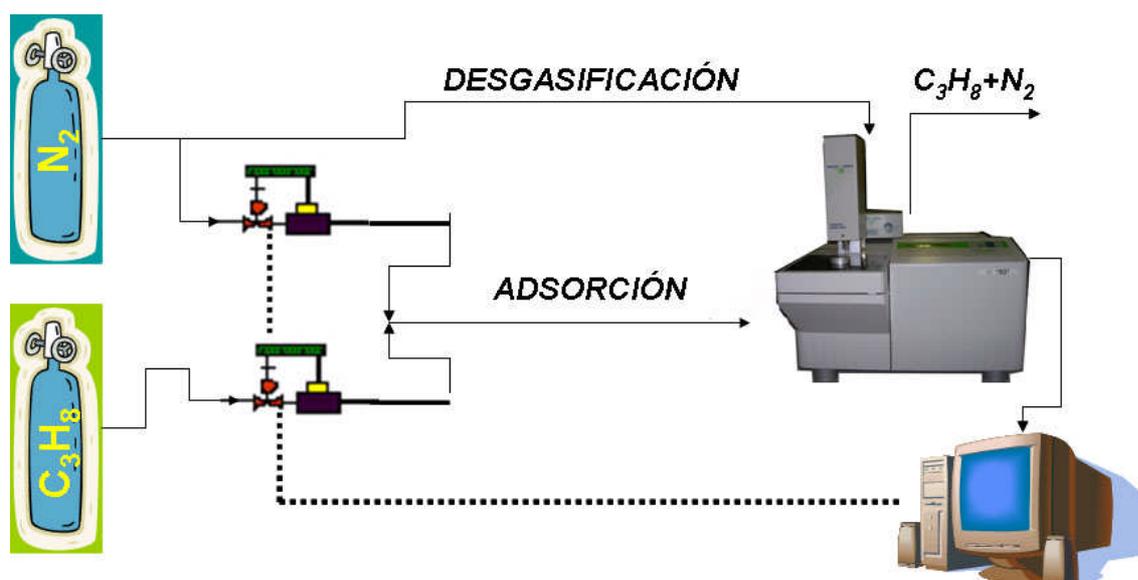


Figura 2-9. Esquema experimental de método IV.

2.4.4 MÉTODO IV

El empleo de este método permitió obtener isotermas de adsorción de propano a diferentes temperaturas de algunos de los materiales sintetizados. Este procedimiento se lleva a cabo íntegramente en el interior de la termobalanza y consiste en dos etapas: una de desgasificación con nitrógeno, y otra, que le sucede de adsorción donde la muestra se pone en contacto con una mezcla de propano y nitrógeno hasta alcanzar el equilibrio. Entonces se alimenta otra composición de la mezcla y se vuelve a esperar hasta obtener el equilibrio. El procedimiento experimental se muestra en la Figura 2-9. Los caudales de propano y nitrógeno se alimentan con medidores de flujo másico (Alicat scientific). A partir de las isotermas se determinan las capacidades de adsorción y las entalpías de adsorción de las diferentes muestras analizadas.

2.4.4.1 Cálculo de la capacidad de adsorción

Las isotermas de propano obtenidas corresponden a una de tipo I, que vendrá definida por la expresión de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \text{ Ec. 2-1}$$

donde:

$\theta = X/X_m$, es el grado de cubrimiento del sólido

X , cantidad adsorbida ($\text{mmol}_{\text{adsorbidos}}/\text{g}_{\text{muestra}}$)

X_m , cantidad máxima que se puede adsorber en la superficie ($\text{mmol}_{\text{adsorbidos}}/\text{g}_{\text{muestra}}$)

K_A , constante de equilibrio de adsorción de A sobre la superficie (bar^{-1})

P_A , presión parcial del adsorbato en la atmósfera del experimento (bar)

Al linealizar esta ecuación se obtiene:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m K_A} \cdot \frac{1}{P_A} + \frac{1}{X_m} = a_1 \frac{1}{P_{C_3H_8}} + a_2 \text{ Ec. 2-2}$$

A partir de esta ecuación y representando gráficamente el inverso de la cantidad adsorbida frente al inverso de la presión parcial de propano se obtiene la pendiente de una recta, a_1 , y la ordenada en el origen, a_2 . Estos dos parámetros permiten calcular la cantidad máxima adsorbida (X_m) y la constante de equilibrio de adsorción de A (K_A).

2.4.4.2 Cálculo de las entalpías de adsorción

La determinación de los valores de entalpía de adsorción puede hacerse a partir de los datos de adsorción calculados empíricamente mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\left(\frac{d \ln K_A}{dT} \right) = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \text{ Ec. 2-3}$$

donde,

K_A , constante de adsorción obtenida mediante la linealización de Langmuir (bar^{-1}).

R, constante universal de los gases ideales (J/molK)

ΔH_{ads} , valor de la entalpía de adsorción (J/mol)

T, temperatura (K)

Integrando la ecuación anterior obtendremos la siguiente expresión:

$$\ln K_A = \ln K_{A0} + \left(-\frac{\Delta H_{ads}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) = b_2 + b_1 \left(\frac{1}{T} \right) \text{ Ec. 2-4}$$

Si se representan el logaritmo neperiano de los valores de K_A frente a la inversa de las distintas temperaturas se puede obtener los parámetros b_1 y b_2 y por tanto la entalpía de adsorción.

ESFERAS DE SÍLICE Y ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

3

3.1. INTRODUCCIÓN

3.2. ESFERAS DE SÍLICE

3.2.1. Formación de esferas de sílice

3.2.2. Siembra de esferas de sílice

3.2.3. Esferas de sílice sobre soportes

3.2.4. Esferas de sílice cargadas con hierro

3.3. ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

3.3.1. Síntesis VPT

3.3.1.1. Caracterización de la síntesis VPT

3.3.1.1.1. Difracción de rayos X

3.3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido

3.3.2. Síntesis basada en el gel tipo B

3.3.2.1. Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo B

3.3.2.1.1. Difracción de rayos X

3.3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido

3.3.3. Síntesis basada en el gel tipo C

3.3.3.1. Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo C

3.3.3.1.1. Difracción de rayos X

3.3.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido

3.3.3.1.3. Espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo

3.3.3.1.4. Resonancia magnética nuclear

3.3.3.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

3.3.3.1.6. Microscopía electrónica de transmisión

3.3.3.1.7. Adsorción de N₂

3.4. MEDIDAS DE ADSORCIÓN

3.4.1. Adsorción por el método I

3.4.2. Adsorción por el método II

3.4.3. Adsorción por el método III

3.4.4. Adsorción por el método IV

3.4.4.1. Cálculo de la capacidad de adsorción.

3.4.4.2. Determinación de la entalpía de adsorción

3.5. PROCESO DE FORMACIÓN DE LAS ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

3. ESFERAS DE SÍLICE Y ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

3.1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios sobre la influencia de las variables de síntesis en la formación de silicalita-1, comprobando que existe una gran diversidad de variables que pueden influir en las velocidades de nucleación y de crecimiento cristalino, y que condicionan, por ejemplo, la cantidad, la forma y la distribución de los tamaños de los cristales. A pesar de toda esta información existente en bibliografía, a penas existen estudios sobre la influencia de las variables de síntesis en la formación de esferas huecas de silicalita donde aparecen dos problemas importantes con respecto a la síntesis de cristales o capas de silicalita: la aglomeración de las esferas y la formación de esferas incompletas.

Algunos parámetros que influyen en la síntesis de zeolita, y por lo tanto en la síntesis de esferas huecas de silicalita-1 son:

♦ *Temperatura de cristalización*

Un aumento de la temperatura dentro del intervalo de formación de la zeolita lleva consigo: un incremento de la velocidad de crecimiento acorde con la ley de Arrhenius [133, 167, 168], un aumento del tamaño de los cristales [167, 169-172] y una disminución del tiempo de inducción [168].

♦ *Tiempo de síntesis*

Al incrementar el tiempo de síntesis lo hace también el grado de cristalinidad del producto sintetizado y el tamaño de los cristales [173].

♦ *Envejecimiento del gel precursor*

Al aumentar el tiempo de envejecimiento de la mezcla precursora se produce una disminución del periodo de inducción y un aumento de la velocidad de nucleación que acelera el proceso de la cristalización, mientras que la velocidad de crecimiento es insignificante durante la fase de envejecimiento [174-176]. El resultado es la disminución del tamaño de los cristales y un aumento del número de cristales formados [174, 175]. Los efectos del envejecimiento pueden variar dependiendo de la fuente de silicio empleada (ludox, TEOS).

◆ *Siembra*

Añadir una pequeña cantidad de zeolita en el medio antes de empezar el tratamiento hidrotermal puede ayudar a direccionar y promover la cristalización de la zeolita, y además a controlar el tamaño final del cristal. La nucleación inducida por cristales añadidos en el medio reaccionante se llama nucleación secundaria y puede considerarse un caso especial de la nucleación primaria heterogénea, en la cual las partículas nucleadoras son cristales de la misma fase. En sistemas sólo ligeramente sobresaturados, la nucleación primaria no tiene lugar, así que la incorporación de estos núcleos proporciona una superficie homogénea para el crecimiento cristalino de tal manera que la siembra acelera el crecimiento de los cristales y se obtiene como producto cristales de pequeño tamaño [177, 178]. En sistemas más sobresaturados, la superficie de las semillas puede competir con la nucleación primaria e incluso, esta última puede reprimirse resultando finalmente cristales de mayor tamaño [179].

◆ *Dilución del sistema cristalino*

Dado el principio general por el que la velocidad de crecimiento cristalino es proporcional a la concentración de reactivos, cabe esperar que una dilución del sistema cristizador (es decir, un incremento del contenido de agua) cause un decrecimiento en la concentración de reactivos y así un descenso en la velocidad de crecimiento [172, 180-182]. Sin embargo, Twomey y cols. [183] observaron que en algunos casos la velocidad de crecimiento de la silicalita-1 aumenta con la relación H_2O/SiO_2 . Este efecto está probablemente relacionado con la relativamente alta concentración de SiO_2 en el sistema, donde mucha de la sílice es probablemente coloidal. La formación de las unidades primarias de construcción por despolimerización de la sílice coloidal en el sistema diluido puede causar el incremento de la velocidad de crecimiento, es decir, a baja sobresaturación el crecimiento es favorecido en mayor grado que la nucleación [176, 184].

◆ *Agentes estructurantes orgánicos*

Los agentes estructurantes son moléculas o cationes que permiten la formación de las unidades secundarias de construcción que van a favorecer el crecimiento de la estructura zeolítica alrededor de la propia molécula. Dicho hecho implica una relación entre el agente estructurante y la morfología de los canales en las subunidades zeolíticas, así el agente estructurante influye tanto en la velocidad de nucleación y de crecimiento [181, 185, 186] como en la morfología y tamaño del cristal sintetizado [121, 133, 182].

En esta sección se va a estudiar la influencia de algunas variables (temperatura, tiempo, dilución, siembra, etc.) en las síntesis de esferas huecas de silicalita. Para ello las muestras se caracterizaron mediante diferentes técnicas (SEM, XRD, NMR e ICP) y se realizaron medidas de adsorción con diferentes adsorbatos. El capítulo comenzará primero, analizando la influencia de algunas condiciones de síntesis en la formación de las esferas de sílice y la importancia de la etapa de siembra en la formación de esferas huecas de silicalita-1 de alta calidad.

3.2 ESFERAS DE SÍLICE

Como ya se ha explicado en el apdo. 2.1 (pag. 171), para sintetizar esferas huecas de silicalita-1 es necesario llevar a cabo varias etapas: la síntesis de esferas de sílice mesoporosa, la deposición de un polielectrolito para cargar positivamente la superficie de estas esferas, una etapa de siembra con semillas de silicalita-1 y por último la etapa de síntesis para la formación de las esferas de silicalita-1. A continuación se discuten los procesos de formación y siembra de las esferas de sílice.

3.2.1 FORMACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE

Se han publicado diversas síntesis para la formación de esferas de sílice mesoporosa. En este trabajo se intentó sintetizar esferas de sílice mediante los métodos publicados por Dong y cols. [107], Zhang y cols. [69], Ma y cols. [63] y Kosuge y cols. [67], sin embargo con ninguna de estas estrategias se obtuvieron esferas de sílice (Figura 3-1).

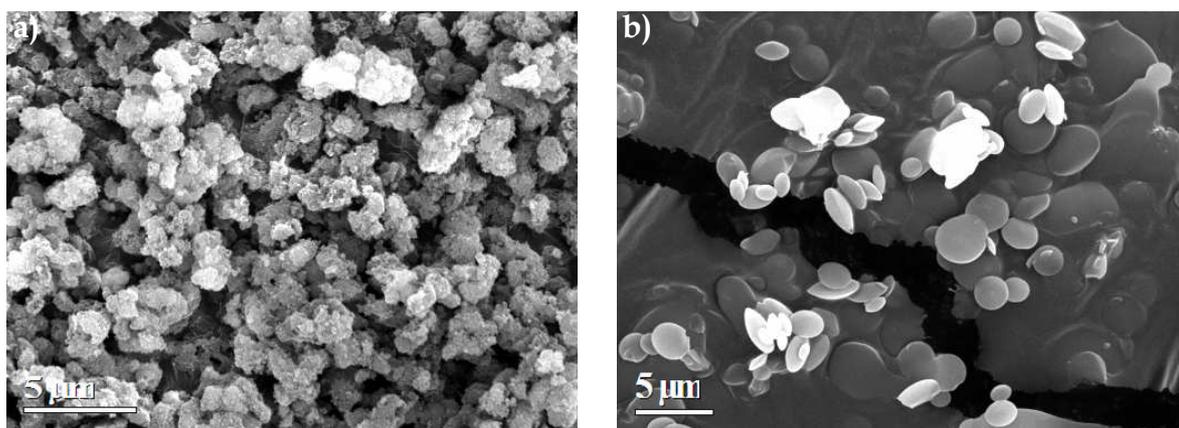


Figura 3-1. Imágenes de SEM de esferas de sílice sintetizadas según: a) método de Dong [107]; b) método de Zhang y cols. [69].

Fue mediante el método publicado por Schulz-Ekloff y cols. [71], con el que se obtuvieron esferas de sílice de una manera totalmente reproducible (Figura 2-3-pag. 171 o Figura 3-2a). Este método ya ha sido descrito en el apdo. 2.1.1 (pag. 171) y consiste en la preparación de un gel de síntesis con una composición de $1,5\text{Na}_2\text{SiO}_3:1\text{CTBr}:361\text{H}_2\text{O}:7,4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, el cual se deja en reposo durante 5 h y se lleva a una estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 h en un recipiente abierto. Se realizaron algunas modificaciones sobre dicho procedimiento para determinar la importancia de las distintas condiciones de síntesis. En la Tabla 3-1 aparecen las modificaciones realizadas con respecto a la síntesis empleada por Schulz-Ekloff y cols [71].

Tabla 3-1. Condiciones de síntesis modificadas en la síntesis de las esferas de sílice preparadas por el método de Schulz-Ekloff y cols. [71]

Variable	Condiciones de Schulz-Ekloff	Valores empleados
Composición de H_2O	361	278-433-516
Composición de Na_2SiO_3	1,5	1-2
Composición de AcEt	7,4	15-8-6
% en masa de CTBr en exceso	0	13
Tiempo de síntesis (h)	50	40
Temperatura de síntesis ($^\circ\text{C}$)	90	100

Con estos experimentos se determina que un factor muy importante en la síntesis de las esferas de sílice es la cantidad de H_2O empleada en el gel, ya que en todos los casos se produce la pérdida de la forma esférica, obteniendo la imagen que se muestra en la Figura 3-2b. La variación de agua probablemente provoca un desplazamiento en el diagrama de fases del surfactante (Figura 1-2b) alejándose de la región para la formación de esferas. También tiene una gran repercusión el utilizar un defecto en la cantidad de acetato de etilo (responsable de iniciar la formación de partículas sólidas), puesto que la sílice mesoporosa se presenta en forma de "gusanos" rectos o doblados en forma de U (Figura 3-2c). Sin embargo, se obtienen muestras similares a la original al emplear cantidades de acetato de etilo superiores (8-15), o al bajar el tiempo de síntesis a 40 h o al utilizar una composición molar de Na_2SiO_3 de 1. No obstante, al aumentar la cantidad de Na_2SiO_3 respecto al CTBr a una relación molar de 2, sucede algo similar a lo que ocurría al modificar la cantidad

de agua, obteniendo esferas deformadas (Figura 3-2b). Aumentos en la cantidad de surfactante y en la temperatura de síntesis parecen llevar a la formación de esferas de sílice con un tamaño más heterogéneo. Por último también se llevaron a cabo experimentos donde la síntesis a 90 °C se realizó en un recipiente únicamente abierto mediante la presencia de una tapa con 3 agujeros de unos 3 mm de diámetro, de tal manera que la evaporación del etanol fuese más lenta, pero este método conlleva a una mayor aglomeración de las esferas.

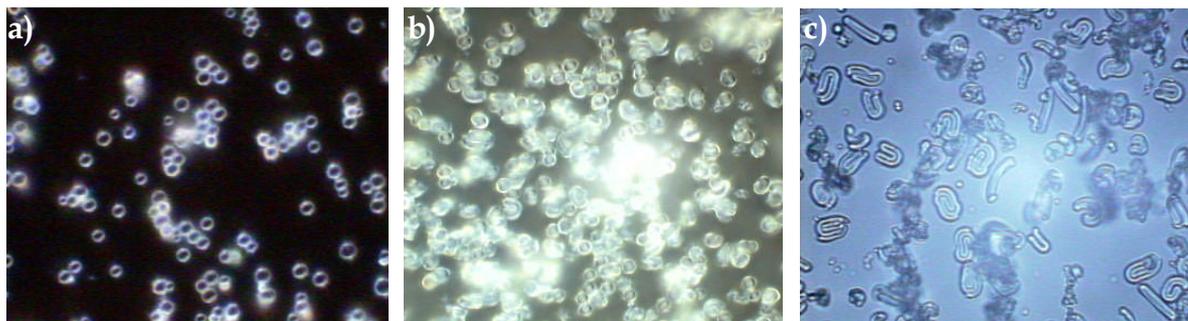


Figura 3-2. Imágenes de microscopio óptico de: a) esferas mesoporosas según la síntesis de Schulz-Ekloff y cols. [71]; b) esferas de sílice a partir de un gel de composición $1,5\text{Na}_2\text{SiO}_3:1\text{CTBr}:433\text{H}_2\text{O}:7,4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; y c) esferas de sílice a partir de un gel de composición $1,5\text{Na}_2\text{SiO}_3:1\text{CTBr}:361\text{H}_2\text{O}:6\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

En aquellas condiciones donde se obtuvieron esferas se midieron sus diámetros sin apreciar grandes cambios con respecto al tamaño de las esferas originales. Por esto se decidió trabajar con el método basado en el trabajo de Schulz-Ekloff y cols. [71].

3.2.2 SIEMBRA DE ESFERAS DE SÍLICE

En el apdo. 2.1.3 (pag. 175) se describió el sistema experimental usado para la siembra: una disolución de esferas de sílice con PDDA se pone en contacto con 16 mL de NH_4OH diluido ($\text{pH} = 9,5$) que contiene un 0,25 % en peso de semillas de silicalita-1 (Figura 2-4). En la Figura 3-3a se observa el aspecto que tendría una muestra de esferas huecas de silicalita sintetizada según el gel tipo C sin haber sido sembrada. En ella, las esferas de sílice están intactas y los cristales de silicalita-1 se encuentran fuera de la superficie. De esta imagen se puede concluir que la etapa de siembra es un paso necesario para el crecimiento de los cristales de silicalita-1 sobre la superficie de las esferas y el consumo de las esferas de sílice durante la síntesis.

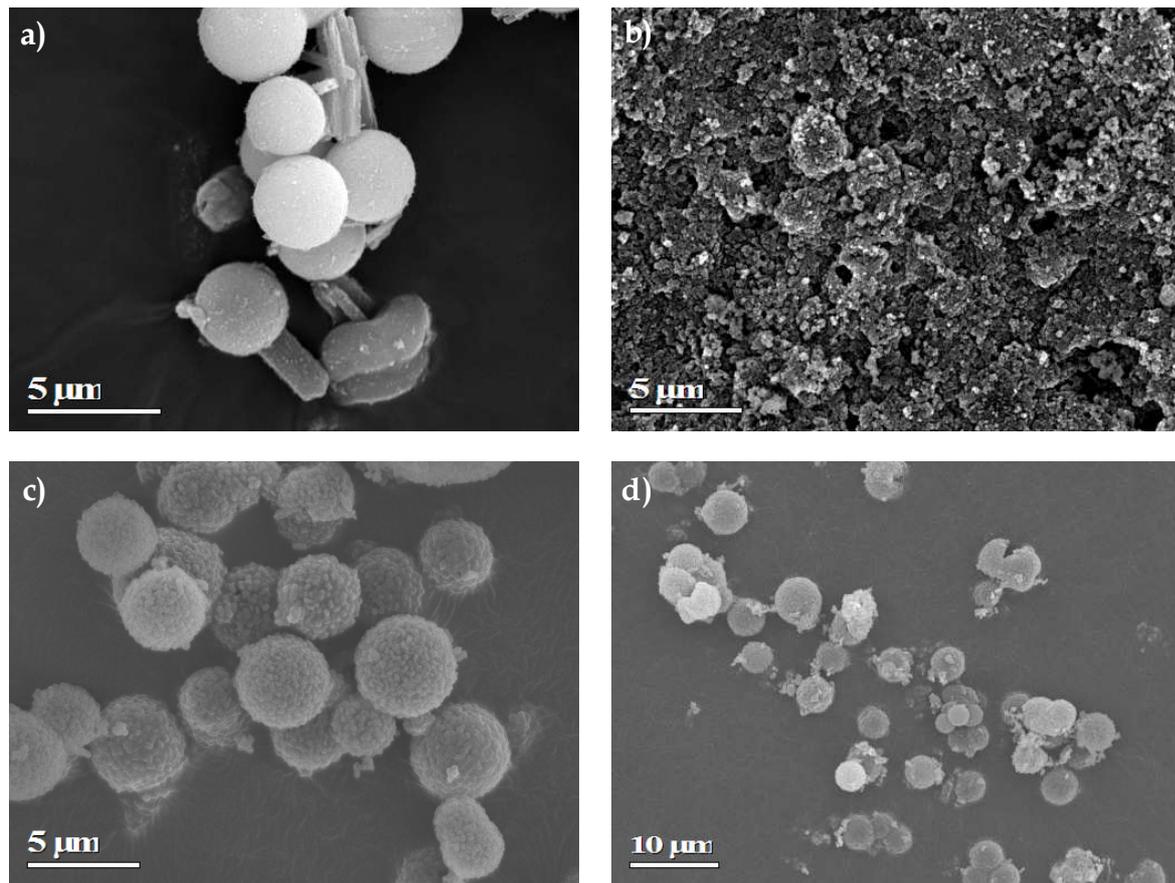


Figura 3-3. Imágenes de SEM de: a) síntesis sin siembra; b) esferas sembradas con doble capa de semillas de silicalita; c) y d) síntesis (gel tipo C-12 h-175 °C-1KOH:1TPABr:8SiO₂:2130H₂O) empleando una concentración de semillas del 0,15 y 0,35 % en peso respectivamente.

Se pensó en mejorar el recubrimiento de las esferas de sílice con las semillas de silicalita-1 con el objetivo de favorecer la desaparición de esferas incompletas o disminuir los defectos. Para ello se depositó una doble capa de semillas de silicalita-1, depositando el PDDA antes de cada etapa de siembra. La Figura 3-3b muestra el resultado de la doble deposición de semillas sobre las esferas de sílice antes de la síntesis. En ella apenas se observan las esferas de sílice iniciales, las cuales han sido enterradas por un exceso de semillas.

En las imágenes c y d de la Figura 3-3 se observan dos muestras con una única capa de semillas preparadas a partir de disoluciones con un 0,15 y un 0,35 % en peso de semillas, respectivamente, y después llevadas a una síntesis basada en el gel tipo C. Apenas existen diferencias entre estas muestras, aunque se observa una mayor cantidad de cristales de silicalita-1 fuera de la superficie, al incrementar el porcentaje de semillas. Parece que existe un óptimo en la cantidad de semillas a emplear y que altos porcentajes podrían ocasionar la presencia de semillas fuera de la superficie de las esferas, provocando el crecimiento de cristales en el gel.

3.2.3 *ESFERAS DE SÍLICE SOBRE SOPORTES*

Las esferas de sílice se depositaron mediante enlace covalente (apdo. 2.2-pag. 181) sobre discos de distintas superficies: vidrio, acero y óxido de silicio. Para ello se emplearon los dos métodos de contacto descritos en el sistema experimental: el ultrasonidos y el matraz de tres vías en atmósfera de argón. Por otra parte, las esferas de sílice también se depositaron sobre un dispositivo médico llamado “stent” empleando únicamente el método del matraz de tres vías. En todos los casos se llevó a cabo la fase previa de pretratamiento del soporte.

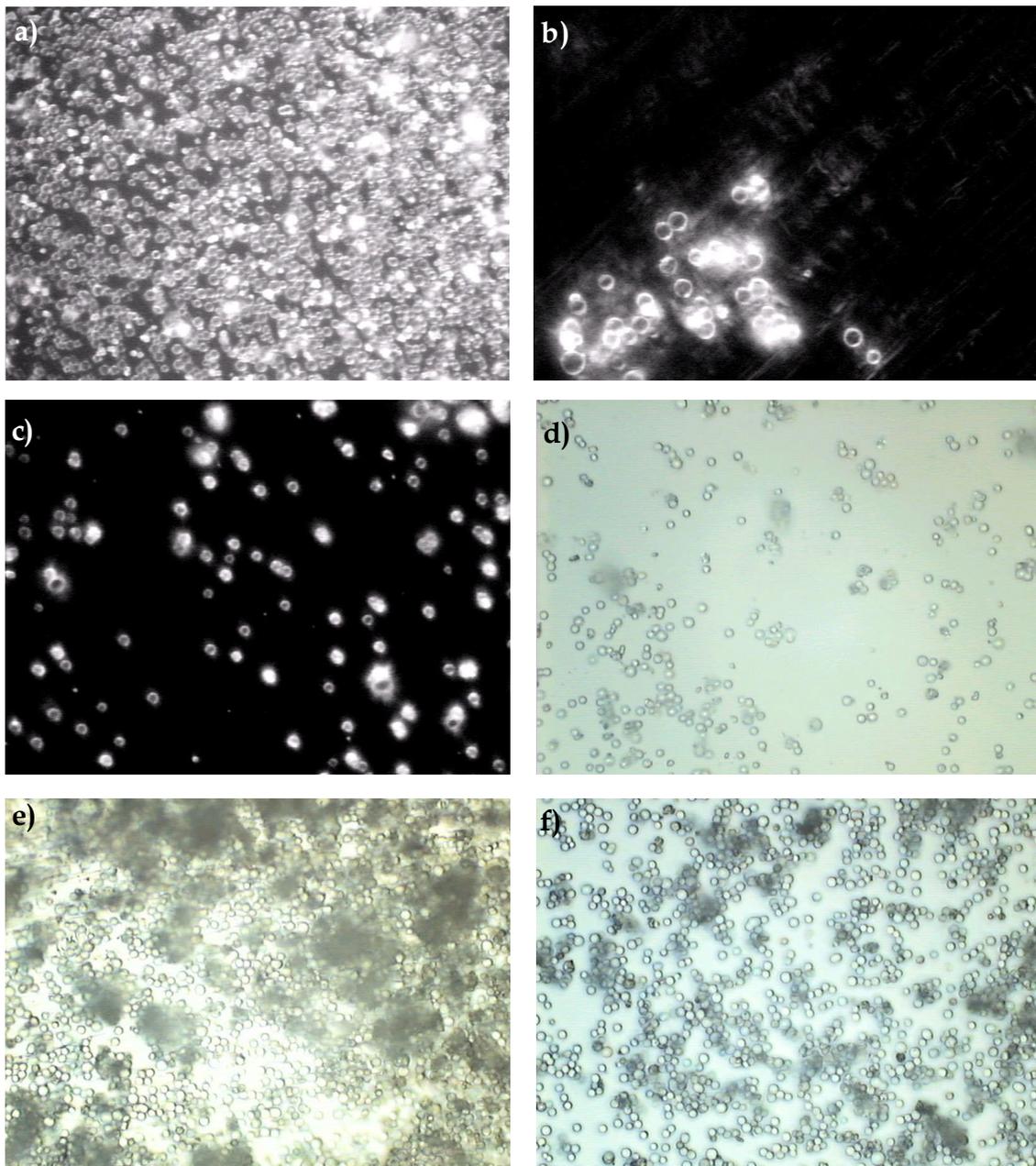


Figura 3-4. Imágenes de microscopio óptico de esferas de sílice soportadas mediante ultrasonidos en: a) soporte de vidrio; b) soporte de acero; c) soporte de óxido de silicio; y mediante reflujó de Ar en: d) soporte de vidrio; e) soporte de acero; y f) soporte de óxido de silicio.

◆ *Soportes de vidrio, acero y óxido de silicio*

Las esferas de sílice se anclaron mediante enlace covalente en discos de vidrio, acero y óxido de silicio. Las imágenes a, b y c de la Figura 3-4 muestran las esferas de sílice sobre un soporte de vidrio, acero y óxido de silicio, respectivamente, empleando como método de contacto aquel basado en el uso del baño de ultrasonidos. En las imágenes se observa cómo las esferas de sílice cubren una gran parte del soporte de vidrio, mientras que las superficies de acero y óxido de silicio apenas están cubiertas por las esferas de sílice. El recubrimiento de ambas superficies se mejora mediante el empleo del matraz en atmósfera de argón (Figura 3-4d-e para el acero y el óxido de silicio, respectivamente). Sin embargo, la utilización de dicho método en el soporte de vidrio conlleva una importante disminución de la superficie cubierta (Figura 3-4d).

Así que se puede obtener una capa de esferas de sílice sobre superficies de vidrio mediante enlace covalente con el uso del ultrasonidos. Sin embargo, para cubrir superficies de acero u óxido de silicio es necesario trabajar en una atmósfera inerte de argón a temperaturas de 110 °C, con el método del matraz de tres vías.

◆ *Stent*

Un “stent” coronario es una malla metálica pequeña, capaz de alojarse a través de un catéter en el interior de una arteria, y cuya misión es la de mantener dicha arteria abierta permanentemente. Se aplica en aquellos pacientes que sufren problemas de oclusiones coronarias arterioscleróticas causadas principalmente por la acumulación de grasas (colesterol, lipoproteínas y triglicéridos).

A pesar del aumento en el uso de “stents” para tratamientos crónicos de oclusiones coronarias, todavía existe un problema clínico de importancia como es la restenosis angioplástica, causada por la acumulación de células en torno al “stent” y que da lugar a neointima. La neointima consiste en cierta re-oclusión debida a la deposición de plaquetas con la consiguiente formación de trombos y una estimulación del crecimiento epitelial en el área que rodea al “stent”, causando un nuevo bloqueo del vaso sanguíneo. Es decir, células del propio paciente al que se le ha implantado uno de dichos “stents” crean un tejido cicatricial en torno al “stent” que puede dar lugar a una nueva oclusión de la arteria coronaria.

La solución actual a dicho problema pasa por la utilización de “stents” que están recubiertos con una película polimérica dentro de la cual se ha encapsulado un

fármaco que previene la restenosis. La eficacia de estos “stents” recubiertos radica en su forma de liberar el fármaco encapsulado, que actúa como supresor del crecimiento celular, que da lugar a la restenosis. En los recubrimientos poliméricos la difusión del fármaco es rápida ya que no está controlada por una estructura porosa. Además dichas matrices poliméricas también pueden producir problemas bien conocidos, como son trombosis tardía, inflamación, y nueva restenosis. Una posible solución a estos problemas pueden ser los recubrimientos inorgánicos constituidos por sílice. Esta es biocompatible, y además presenta una porosidad intrínseca que hace que cualquier fármaco que esté adsorbido en ella se libere de manera controlada con una velocidad de liberación dependiente del tamaño del poro del material silíceo. La acumulación y liberación del fármaco en dichos materiales es reversible, propiedad que se utiliza para adsorber un fármaco y que aprovechando la difusión del mismo en el torrente sanguíneo, se pueda liberar espontáneamente allí donde se haya implantado un dispositivo médico como puede ser un “stent”. Las esferas de sílice, debido a su morfología y porosidad poseen una mayor capacidad de carga del fármaco a la vez que un acceso más fácil, que las que pueden presentar los cristales de silicalita-1.

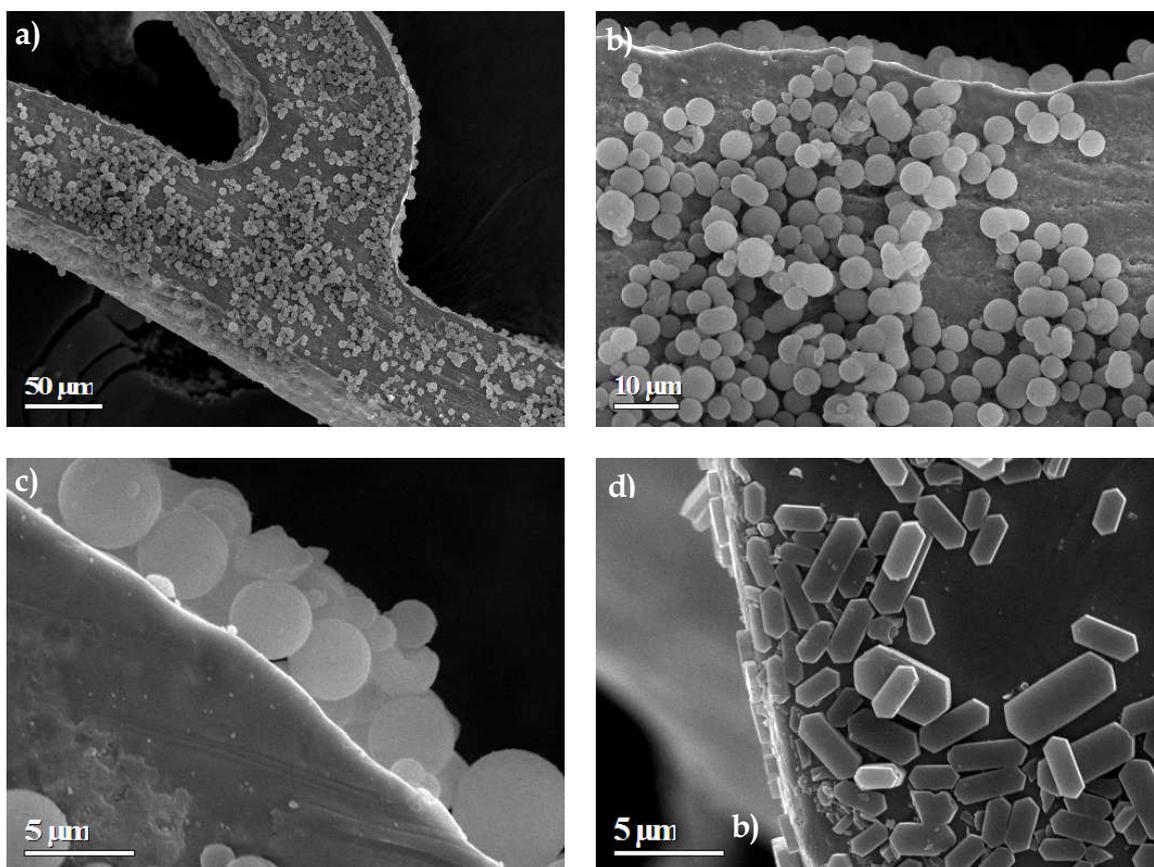


Figura 3-5. Imágenes de SEM de un “stent”: a), b) y c) recubierto parcialmente de esferas de sílice mesoporosa; d) recubierto por cristales de silicalita-1.

En las imágenes a, b, y c de la Figura 3-5, se observa un “stent” recubierto parcialmente con esferas huecas de sílice, y en la Figura 3-5d se observa un “stent” cubierto por cristales de silicalita-1. Estos recubrimientos se llevaron a cabo mediante el método del enlace covalente, empleando el matraz de tres vías en atmósfera de argón para poner en contacto el “stent”, que es una superficie metálica, con las esferas de sílice. De esta manera las esferas están unidas por enlaces químicos fuertes al “stent” para que liberen el fármaco de manera controlada en el lugar preciso donde la terapia es necesaria.

Dichos recubrimientos se podrían aplicar en infinidad de dispositivos médicos insertables quirúrgicamente, y no estarían limitados a su aplicación sobre dispositivos metálicos, ya que se ha visto que también puede haber un buen recubrimiento en superficies de óxido de silicio o vidrio. Este trabajo dio lugar a la solicitud de patente “Método de liberación de fármacos” (ES 2 272 162 A1) y que se ha ampliado internacionalmente “Method for the controlled release of pharmaceuticals” (WO 2006/122998).

3.2.4 ESFERAS DE SÍLICE CARGADAS CON HIERRO

Se han publicado numerosos estudios sobre la carga de fármacos en esferas de sílice aprovechando su volumen interno. Para este fin, es aconsejable que estas partículas posean propiedades magnéticas que permitan dirigir las partículas al lugar afectado mediante un campo magnético donde se produce la liberación del fármaco.

Se realizó la carga con hierro de los siguientes materiales mesoporosos: MCM-41, MCM-48 y las esferas de sílice sintetizadas en este trabajo [188]. Para ello, las muestras se sometieron a una etapa de vacío para evacuar el aire interior de sus cavidades. Posteriormente, las muestras se pusieron en contacto con una disolución de 1,6 M en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, después se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 400 °C durante 4 h. Por último, las muestras se redujeron en presencia de hidrógeno a 527 °C para obtener hierro metálico. Este ciclo se llevó cabo por triplicado.

La Figura 3-6 muestra las medidas magnéticas (realizadas en colaboración con el grupo del profesor Ibarra del Instituto de Nanotecnología de Aragón) a temperatura ambiente de los tres materiales. El valor más alto de magnetización a 2 T (20000 oe) se obtiene para la MCM-48 con cuatro deposiciones (3,40 emu/g),

mientras que para las esferas de sílice se obtiene un valor de 2,40 emu/g. Estas medidas se realizaron con el equipo SQUID MPMS-5S (Superconducting quantum interferente device). En la gráfica insertada de la Figura 3-6 se muestra una ampliación del origen de la curva de magnetización para las esferas de sílice, observándose una histéresis. Este fenómeno se presenta en todas las muestras analizadas, por lo que todas las muestras enseñan un comportamiento ferromagnético.

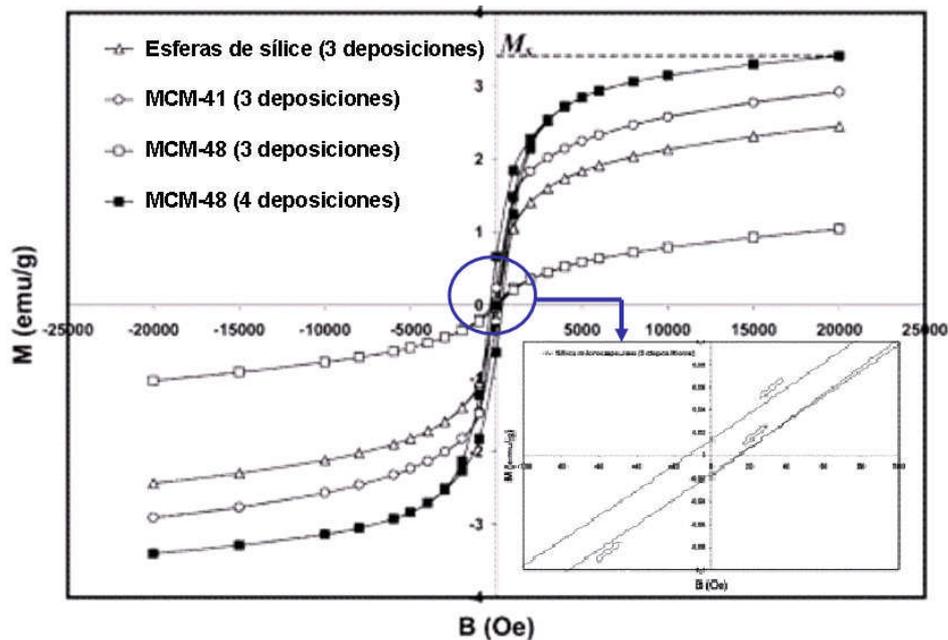


Figura 3-6. La curva de magnetización de los materiales MCM-41, MCM-48 y esferas de sílice cargadas con hierro. En la esquina inferior derecha, una ampliación del origen de la gráfica para las esferas de sílice.

A partir de la rama de disminución del campo magnético de la curva, también se pueden obtener los valores de remanencia (M_r), definida como el valor de magnetización para el cual el campo magnético es cero ($H=0$); y de coercitividad (H_c), definida como el campo magnético necesario para llevar la magnetización nuevamente a cero ($M=0$). Se obtiene un valor de coercitividad de 12,9 oe y una remanencia de 0,01 emu/g para las esferas de sílice, valores más bajos a los obtenidos para el resto de los materiales, como por ejemplo $M_r=0,65$ emu/g y $H_c= 344,3$ Oe para MCM-48.

En la Tabla 3-2 aparecen los valores del momento magnético, de la coercitividad y de la remanencia para las muestras MCM-41, MCM-48 y esferas de sílice.

Tabla 3-2. Medidas del momento magnético a 2 T, coercitividad y remanencia de las muestras: MCM-41, MCM-48 y esferas de sílice

Nombre	Nº de deposiciones	Momento magnético (emu/g)	Remanencia, M_r (emu/g)	Coercitividad, H_c (oe)
MCM-41	3	2,91	0,23	137,5
MCM-48	3	1,04	0,03	131,4
MCM-48	4	3,40	0,65	344,3
MSS	3	2,40	0,01	12,9

Para la liberación de fármacos se recomienda un material que posea una magnetización, bajo la presencia de un campo magnético, suficiente para dirigir la muestra a la región deseada. Sin embargo, una vez que el campo magnético deje de ser aplicado, este material debe mostrar un baja tendencia a formar aglomerados, lo que se consigue con un bajo valor de remanencia y de coercitividad. Por eso, las esferas de sílice presentan mejores condiciones para la liberación de fármacos que otros materiales como MCM-41 o MCM-48.

3.3 ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

Como ya se ha comentado anteriormente, una vez que las semillas de silicalita-1 se depositan sobre la superficie de las esferas mesoporosas, estas se tienen que someter a un proceso de síntesis para finalizar el proceso de formación de esferas huecas de silicalita-1. En este trabajo se emplearon tres procedimientos de síntesis: **1)** síntesis VPT empleada por Dong y cols. [107] (gel tipo A) para la formación de esferas huecas de silicalita-1; **2)** síntesis basada en el gel empleado por Dong y cols. [166] (gel tipo B) también para la síntesis de esferas huecas de silicalita-1; y **3)** síntesis basada en el gel de Tsapatsis (gel tipo C) utilizada para la síntesis de membranas de silicalita-1 [154].

3.3.1 SÍNTESIS VPT

En la Tabla 3-3 aparece la nomenclatura de las muestras sintetizadas, la composición del gel, el tiempo y la temperatura de síntesis empleadas para este método. La muestra VPT_2_140 significa que la síntesis se llevó a cabo por VPT durante 2 días a 140 °C, dichas condiciones son las mismas que las empleadas por Dong y cols [107]. En el resto de las muestras se varió el tiempo de síntesis (queda

reflejado en el segundo término del nombre) y la temperatura de síntesis (queda reflejado en el tercer término del nombre), permaneciendo constante la composición y el volumen del gel.

Tabla 3-3. Condiciones de síntesis VPT de las esferas sembradas

Nombre	Composición	t (d)	T (°C)
VPT_2_140	1Et ₃ N: 0,05EDA: 0,85H ₂ O	2	140
VPT_1_180	1Et ₃ N: 0,05EDA: 0,85H ₂ O	1	180
VPT_2_180	1Et ₃ N: 0,05EDA: 0,85H ₂ O	2	180
VPT_3_180	1Et ₃ N: 0,05EDA: 0,85H ₂ O	3	180

3.3.1.1 Caracterización de la síntesis VPT

Las técnicas empleadas para caracterizar estas muestras son la difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.3.1.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 3-7 muestra los difractogramas de las muestras de la Tabla 3-3, de las esferas de sílice sembradas y del patrón de la silicalita-1. En esta figura se observa que las esferas de sílice sembradas constituyen un material amorfo que posee los principales picos de la silicalita-1, por esta razón es preciso una etapa de síntesis donde se aporten los nutrientes necesarios durante el tiempo y la temperatura adecuados para el crecimiento de las semillas. Sin embargo, según los resultados de XRD las condiciones de síntesis del experimento VPT_2_140 no son suficientes para la cristalización de las semillas. Por este motivo se trabajó a temperaturas más elevadas (180 °C) para favorecer el crecimiento de las semillas. A dicha temperatura todavía se sigue obteniendo material amorfo al cabo de 1 día de síntesis (VPT_1_180) pero se obtiene material cristalino al cabo de 2 y 3 días de síntesis (VPT_2_180, VPT_3_180). Así que las condiciones adecuadas para la formación de silicalita-1 mediante este método VPT es una temperatura de 180 °C y un tiempo mayor de 2 días.

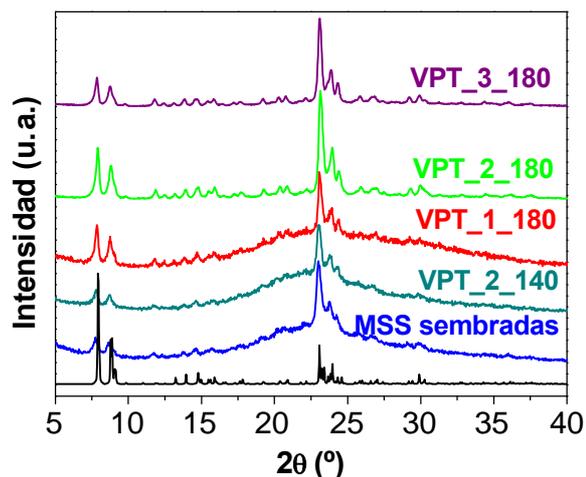


Figura 3-7. Difracción de rayos X de muestras sintetizadas por VPT, esferas de sílice sembradas y el patrón de la estructura tipo MFI (color negro) obtenido de la base de datos de IZA-structure [131].

3.3.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron únicamente para las muestras para las que se detectó silicalita-1, es decir, para VPT_2_180 (Figura 3-8a-b) y VPT_3_180 (Figura 3-8c-d).

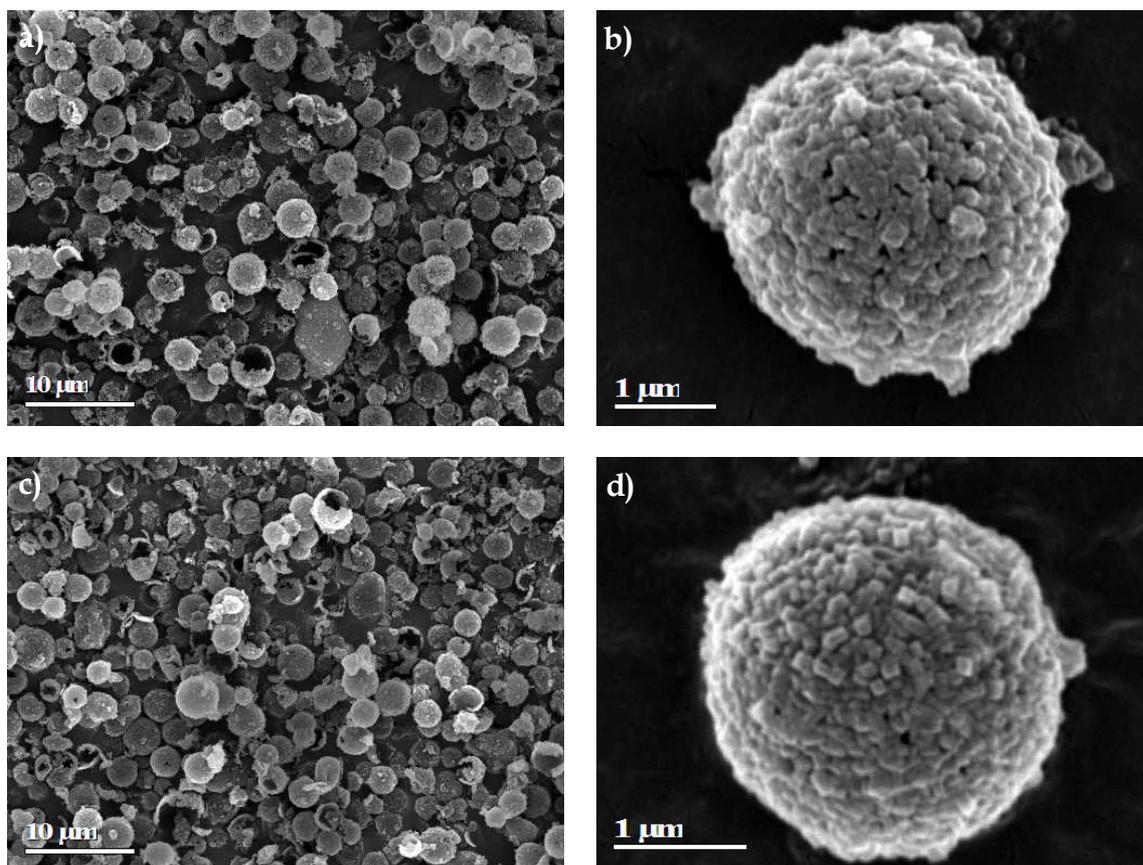


Figura 3-8. Imágenes de SEM de: a) y b) la muestra VPT_2_180; c) y d) la muestra VPT_3_180.

En la vista general de ambas muestras (Figura 3-8a-c) se observa un gran número de esferas incompletas aunque poco aglomeradas. La Figura 3-8b muestra las imágenes en detalle de una esfera sintetizada según las condiciones VPT_2_180, observándose cristales muy poco desarrollados con aristas redondeadas, mientras en la imagen Figura 3-8c que corresponde a 3 días de síntesis, se observan cristales cuyas aristas están más definidas. En ambos casos los cristales dejan grandes espacios intercristalinos. Probablemente debido a este escaso crecimiento de los cristales se deben la fragilidad y escasa aglomeración de las esferas.

3.3.2 SÍNTESIS BASADA EN EL GEL TIPO B

La Tabla 3-4 muestra información sobre la nomenclatura empleada, la composición y volumen del gel (V), la relación molar de SiO₂ del gel aportado por las esferas (Si_esf) y la temperatura de síntesis.

Tabla 3-4. Condiciones de síntesis basada en el gel tipo B

Nombre	Composición	Si_esf	T ^a (°C)	V. gel (mL)
100_3,3_3,3	1TPAOH:3,32SiO ₂ :555H ₂ O	3,3	100	2,5
100_6,6_6,6	1TPAOH:6,6SiO ₂ :555H ₂ O	6,6	100	1,25
140_6,6_6,6	1TPAOH:6,6SiO ₂ :555H ₂ O	6,6	140	1,25
140_7,8_6,6	1TPAOH:7,8SiO ₂ :568H ₂ O	6,6	140	1,25
140_6,6_0,75	1TPAOH:6,6SiO ₂ :583H ₂ O	0,75	140	11,5

La muestra 100_3,3_3,3 indica que la síntesis se llevó a cabo a 100 °C (primer término), con una composición de SiO₂ en el gel de 3,3 (segundo término) de la cual 3,3 (tercer término) fue aportado por las esferas de sílice. Estas condiciones son las empleadas por Dong y cols. [166] para la síntesis de esferas de zeolita, sin embargo al llevar a cabo la síntesis en estas condiciones se produce la disolución de las esferas de sílice y no se recoge ningún tipo de sólido tras la etapa de filtración. El mismo resultado se obtiene al aumentar la concentración de SiO₂ de 3,3 a 6,6 (100_6,6_6,6). El siguiente paso fue aumentar la temperatura de síntesis de 100 a 140 °C (140_6,6_6,6) con el objetivo de favorecer el crecimiento de los cristales frente a la disolución de las esferas. En estas condiciones, que son tomadas como caso base y sobre las cuales se hicieron algunas modificaciones para obtener el resto de las muestras, se obtiene un material que fue analizado por difracción de rayos X y por microscopía electrónica.

Las modificaciones de todas las muestras con respecto al caso base se representan en la Tabla 3-4. En todas ellas se empleó un tiempo de síntesis de 4 h.

Es importante señalar que a pesar de que las tres últimas composiciones del gel son similares, existen importantes diferencias entre ellas a la hora de preparar el gel. Por ejemplo la muestra 140_6,6_6,6 no emplea ningún aporte extra de silicio; sin embargo, la muestra 140_7,8_6,6 se prepara al adicionar unas gotas de TEOS en el gel de tal manera que los nutrientes no solo son aportados por las esferas de sílice sino también por el gel de síntesis; mientras que la muestra 140_6,6_0,75 se prepara añadiendo un mayor volumen del gel al autoclave pero manteniendo constante la cantidad de esferas añadidas y la proporción de silicio global, por lo que el gel contiene una mayor cantidad de TEOS. Así que en todos estos casos se va variando la proporción de SiO₂ aportada por las esferas.

3.3.2.1 Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo B

Estas muestras también se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

3.3.2.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3-9 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras 140_6,6_6,6 y 140_6,6_0,75, y las reflexiones del patrón de silicalita-1.

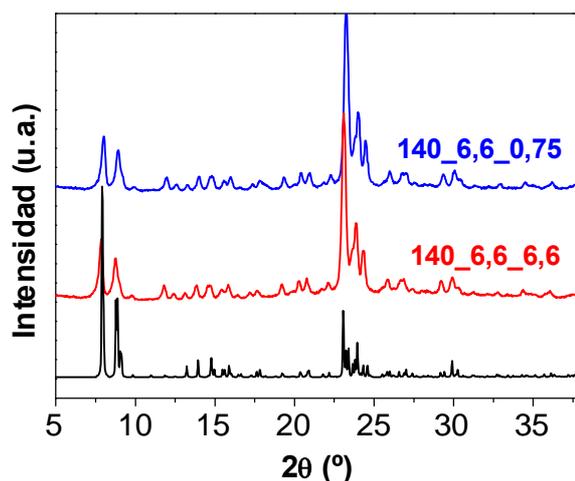


Figura 3-9. Difracción de rayos X de alguna de las muestras sintetizadas con el gel tipo B. En color negro se presenta el patrón de la estructura MFI.

En esta figura se observa como los picos de los difractogramas de las muestras sintetizadas corresponden con las reflexiones del patrón de silicalita-1, por lo que se puede concluir que estas condiciones de síntesis son adecuadas para la evolución de

las semillas a cristales de silicalita-1. A partir de estos resultados cabría esperar que la muestra 140_7,8_6,6 presentara también cristales de silicalita-1 puesto que únicamente consiste en al adición de unas gotas de TEOS respecto a la muestra 140_6,6_6,6. Esta suposición se corroboró con la técnica de microscopía electrónica.

3.3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3-10 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras sintetizadas.

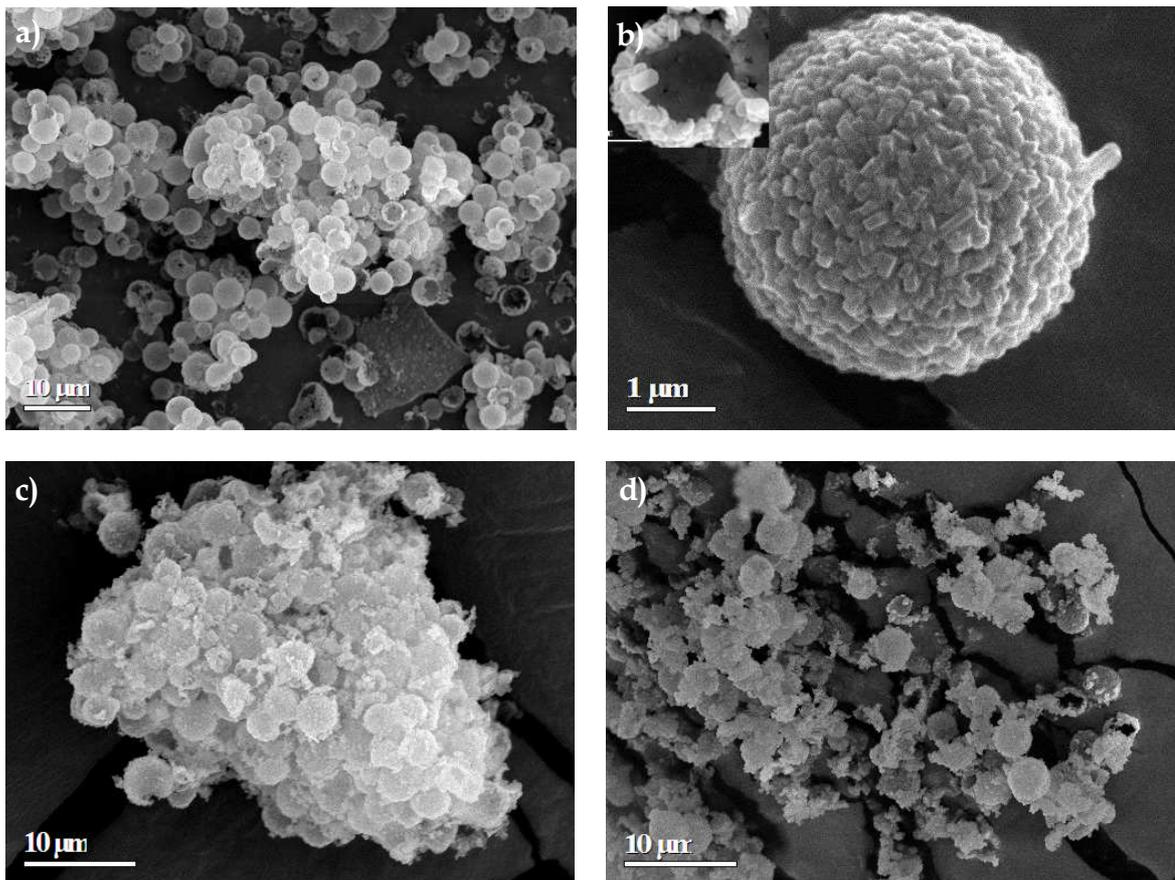


Figura 3-10. Imágenes de SEM de las muestras: a) y b) 140_6,6_6,6; c) 140_7,8_6,6; y d) 140_6,6_0,75.

Las dos primeras imágenes corresponden a la muestra 140_6,6_6,6 (Figura 3-10a-b). En esta muestra se presentan zonas donde las esferas están aglomeradas (Figura 3-10a) y otras zonas donde están más dispersas (no mostradas). También se observan esferas incompletas aunque en un porcentaje menor que para la síntesis VPT. En la imagen detallada de la superficie de una esfera sintetizada según las condiciones 140_6,6_6,6 (Figura 3-10b) se ve que está formada principalmente por los lados que conforman el ángulo mas agudo del cristal hexagonal de silicalita-1, es decir, la dirección “c” del cristal de silicalita se encuentra orientada hacia el centro de

la esfera (Figura 1-7-pag. 163). Estos cristales se enlazan entre sí para formar esferas perfectas. En la esquina superior izquierda de esta imagen se muestra el corte de una esfera hueca de silicalita-1 donde se observa que la esfera de sílice utilizada como plantilla se consume.

Las imágenes c y d de la Figura 3-10 corresponden a las muestras 140_7,8_6,6 y 140_6,6_0,75, respectivamente. En la primera se observa cómo la adición de una pequeña cantidad de TEOS provoca una mayor aglomeración de las esferas, mientras que en el segundo caso el incremento de TEOS no aumenta la aglomeración debido a que las esferas están dispersas en una mayor cantidad de gel. Por otro lado, se observa también una mayor cantidad de cristales de silicalita-1 fuera de la superficie y la aparición de esferas incompletas.

3.3.3 SÍNTESIS BASADA EN EL GEL TIPO C

En la Tabla 3-5 aparece un resumen de las condiciones de síntesis basadas en el gel tipo C empleadas: la nomenclatura, la composición del gel, la aportación de SiO₂ en el gel por parte de las esferas (Si_esf), el tiempo y la temperatura de síntesis.

Tabla 3-5. Condiciones de las síntesis basada en el gel tipo C

Nombre	Composición	Si_esf	t (h)	T ^a (°C)
HSS-1	1KOH:1TPABr:1,7SiO ₂ :1065H ₂ O	1,7	12	175
HSS-2	1KOH:1TPABr:3,9SiO ₂ :1065H ₂ O	1,7	12	175
HSS-3	1KOH:1TPABr:6,3SiO ₂ :1065H ₂ O	1,7	12	175
HSS-4	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	0,5	175
HSS-5	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	2	175
HSS-6	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	6	175
HSS-7	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	12	175
HSS-8	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	24	175
HSS-9	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	12	140
HSS-10	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	12	90
HSS-11	1KOH:1TPABr:8SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	2h 175°C-11h 90°C	
HSS-12	1KOH:1TPABr:5,61SiO ₂ :2130H ₂ O	3,4	12	175

En este apartado se analiza la influencia de distintos parámetros de síntesis en la formación de las esferas huecas de silicalita-1: el tiempo de síntesis (0,5, 2, 6, 12 y 24 h), la concentración de SiO₂ (1,7, 3,9 y 6,3) y la temperatura (140 y 175 °C). Las muestras, que en la Tabla 3-5 tengan una variable del mismo color significa que se podrán comparar entre sí por haber sido sintetizadas en las mismas condiciones de síntesis a excepción de la variable coloreada. De esta manera las muestras que tengan el mismo color podrán utilizarse para realizar un determinado estudio, por ejemplo, variación del tiempo de síntesis, la concentración de SiO₂ y de la temperatura.

3.3.3.1 Caracterización de la síntesis basada en el gel tipo C

Todas las muestras sintetizadas se analizaron mediante XRD y SEM. Algunas de estas muestras, fundamentalmente las obtenidas a partir de distintos tiempos de síntesis, también se analizan por adsorción de nitrógeno, NMR, ICP y FTIR con el objetivo de conocer la influencia de las variables y obtener información sobre el mecanismo de formación de las esferas de silicalita-1. Para completar el estudio, también se analizaron otras muestras como: esferas de sílice (MSS), esferas sembradas (SMSS), semillas de silicalita-1 (S) y cristales de silicalita-1 (Sil-1).

3.3.3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3-11a aparecen los difractogramas de las muestras MSS, S, Sil-1 y HSS-6 cuyo difractograma es representativo de todas las esferas de silicalita-1 sintetizadas a excepción de la muestra HSS-4 (0,5 h). Las esferas de sílice están formadas por un material mesoporoso llamado BMS-3 que contiene una cierta proporción de MCM-41 [71], este ordenamiento mesoporoso explica la ausencia de reflexiones en el intervalo de 2θ estudiado, ya que no existe un ordenamiento a larga distancia de los tetraedros SiO₄ que conforman el esqueleto, es decir, no tienen estructura cristalina. Sin embargo, en el difractograma de ángulo bajo de esta muestra existe una reflexión a 2,15° característica de la fase MCM-41, que desaparece en las esferas de silicalita-1 (Figura 3-11b). En la gráfica también se observa que las reflexiones del difractograma de las semillas de silicalita-1 coinciden con las presentadas por el difractograma de los cristales. Sin embargo, la anchura de los picos del difractograma de las semillas (≈160 nm) es mayor que la de los cristales de silicalita-1 (1 μm ±0,4 x 1,5 μm ±0,5). Esto es debido a que la anchura de los picos es inversamente proporcional al tamaño de los cristales según se expresa en la ecuación de Scherrer ($D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$), siendo β el ancho medio del pico máximo, D el tamaño de

partícula, λ longitud de onda), y también a que las semillas no poseen una estructura tan cristalina como los cristales de silicalita-1. El difractograma que presenta las esferas huecas de silicalita-1 es muy similar al de los cristales de silicalita-1.

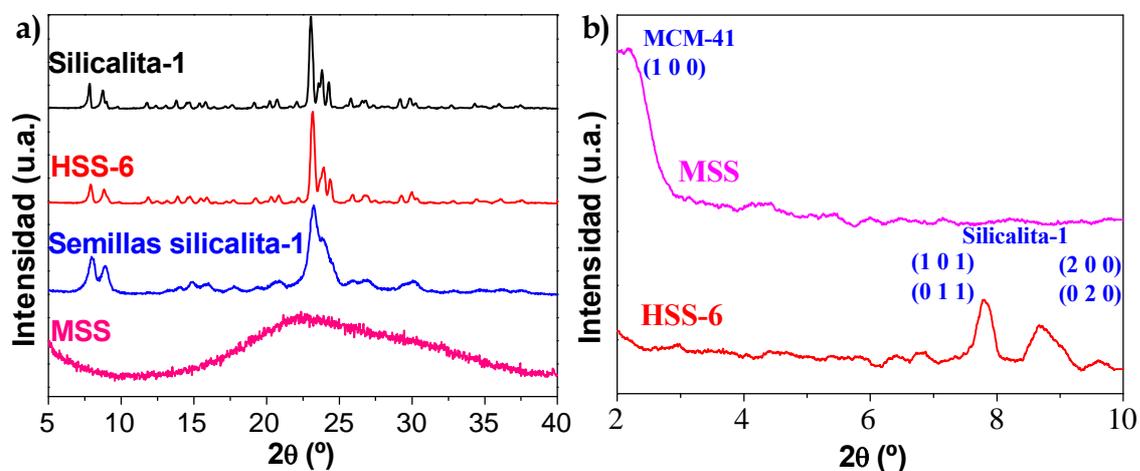


Figura 3-11. Difracción de rayos X de: a) ángulo alto para cristales de silicalita-1, esferas huecas de silicalita-1 (HSS-6), semillas de silicalita-1 y esferas de sílice mesoporosa (MSS); y b) bajo ángulo para MSS y HSS-6.

En el difractograma de las esferas de sílice sembradas, mostrado en la Figura 3-7 (pag. 208), se observan algunos de los picos característicos de la silicalita-1, pero con un importante levantamiento de la línea base debida a la presencia de la sílice de las esferas. Este difractograma tiene un aspecto muy similar al que presenta la muestra HSS-4.

3.3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica ha permitido conocer el aspecto de las muestras y así conocer cómo influye la cantidad de TEOS aportada en el gel, el tiempo de síntesis y la temperatura de síntesis, en el tamaño de los cristales de las esferas de silicalita-1, en la aglomeración o en la cantidad de esferas incompletas.

♦ Efecto del TEOS

En la Figura 3-12 se muestran esferas huecas de silicalita-1 a partir de la misma cantidad de esferas de sílice sembradas pero variando la cantidad de TEOS aportada, y por lo tanto variando la relación molar total de SiO_2 en el gel: 1,7 (HSS-1), 3,9 (HSS-2) y 6,3 (HSS-3). Las imágenes a y b de la Figura 3-12 (HSS-1) muestran las condiciones en las que todo el SiO_2 viene aportado por las esferas de sílice; en las Figura 3-12 c-d (HSS-2) las esferas sembradas aportan un 43,6% del SiO_2 ; y en las imágenes e y f de la Figura 3-12 (HSS-3) las esferas aportan un 27%. En las

microfotografías de menor magnificación queda reflejada la existencia de un óptimo en la cantidad de TEOS empleada en el gel de síntesis. Un defecto de TEOS causa un gran número de esferas incompletas, mientras que su exceso provoca un mayor crecimiento de los cristales, aumentando la unión entre ellos y por lo tanto la aglomeración entre las esferas.

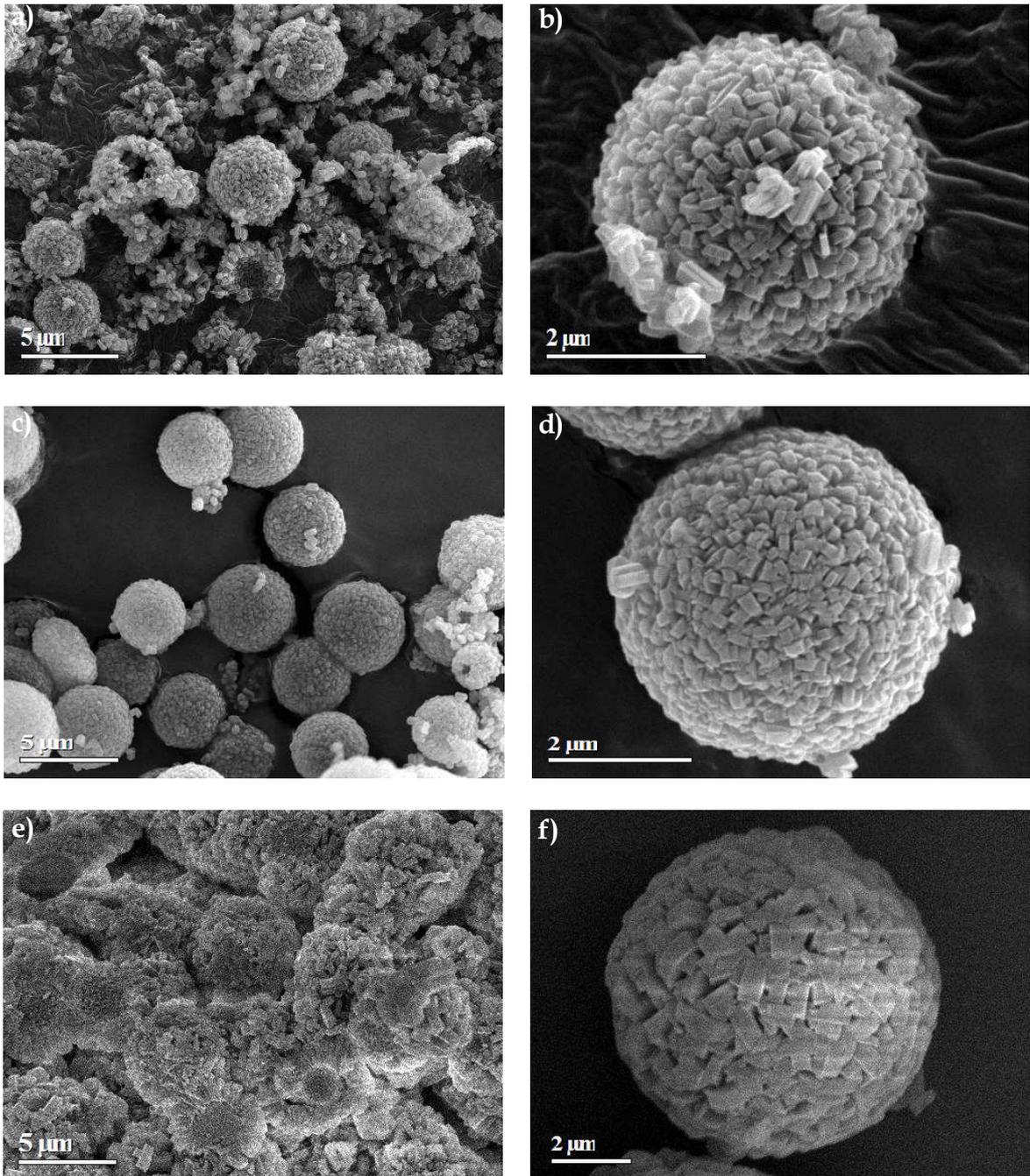


Figura 3-12. Imágenes de SEM de: a) y b) HSS-1; c) y d) HSS-2; e) y f) HSS-3.

Puesto que parece que la adición de TEOS es algo positivo para ayudar a la formación de esferas completas, se realizó un experimento manteniendo el número de esferas sembradas con respecto a las condiciones de síntesis de HSS-2 y duplicando la cantidad de TEOS, H₂O, TPAOH y KOH. De esta manera se mantiene la relación H₂O/SiO₂ aproximadamente constante para evitar la aglomeración causada por emplear un gel concentrado en SiO₂ y al mismo tiempo aumenta la cantidad de TEOS para evitar la formación de esferas incompletas. Este experimento corresponde con la muestra HSS-7 y cuya imagen se muestra en la Figura 3-13a-b. También se ha trabajado con una cantidad de TEOS en el gel algo menor dando lugar a la muestra HSS-12, que se observa en la Figura 3-13c-d. Con estas muestras se realizó el estudio del resto de los parámetros. Apenas se ven diferencias en el aspecto entre ambas muestras, donde se observan esferas completas y poco aglomeradas.

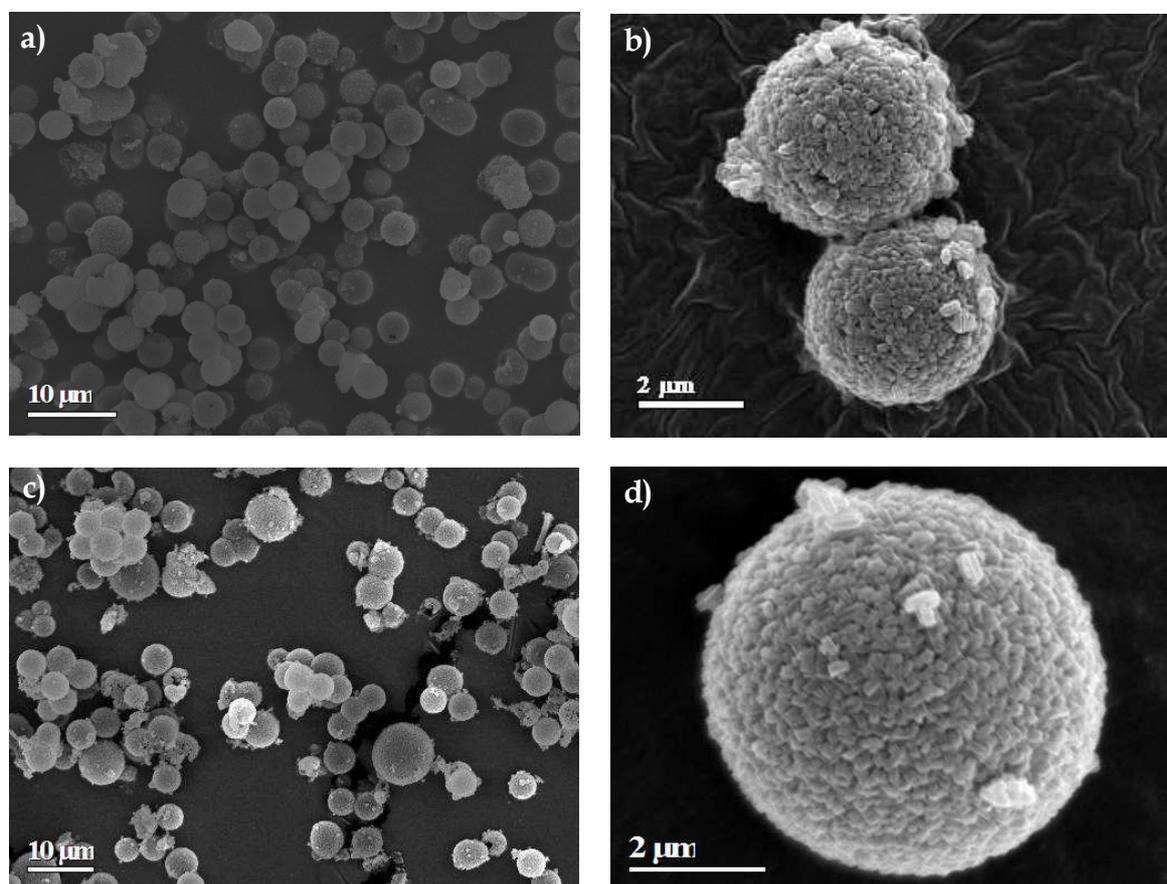


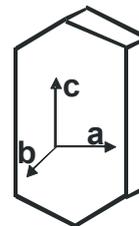
Figura 3-13. Imágenes de SEM de: a) y b) HSS-7; c) y d) HSS-12.

Otra información que suministra el SEM es acerca de la orientación y del tamaño de los cristales. Los cristales de silicalita-1 tienen forma de ataúd (Figura 1-7-pag. 163) y sus dimensiones en las direcciones “a” y “c” están asociadas con el valor de menor y mayor longitud, respectivamente, de la cara hexagonal. En las imágenes

de esferas aisladas de las Figura 3-12 y Figura 3-13 se observan cómo los cristales de silicalita-1 están orientados de manera que la dirección “c” es perpendicular a la superficie de las esferas al igual que ocurría con la síntesis basada en el gel tipo B. En la Tabla 3-6 se muestra el tamaño de los cristales de las muestras HSS-1, HSS-2 y HSS-3. En ella se observa que cuanto mayor es el aporte del TEOS mayor es el tamaño de los cristales en ambas direcciones. Aunque no hay una tendencia clara en la relación c/a. Una explicación a esto podría ser que en el primer caso los nutrientes (fundamentalmente SiO₂) se encuentran concentrados en el interior de las esferas, por lo que estará favorecido el crecimiento de los cristales en la dirección c, hacia el interior. Lo contrario ocurre en el tercer caso donde el exceso de SiO₂ se encuentra en el gel favoreciendo el crecimiento de los cristales hacia el exterior. En ambos casos el crecimiento en la dirección c será más rápido, dando lugar a mayores valores de c. La relación c/a puede pasar por un mínimo cuando no exista un gran gradiente de SiO₂ favoreciendo por igual el crecimiento de las dimensiones “a” y “c”. Cuando se trabaja en condiciones diluidas, al aumentar la cantidad de TEOS lo hace el tamaño de los cristales en ambas direcciones, y aumenta la relación c/a puesto que hay una mayor cantidad de TEOS en el gel.

Tabla 3-6. Tamaño de cristales silicalita-1 en las esferas HSS-1, HSS2, HSS-3, HSS-7 y HSS-12

Nombre	SiO ₂ :H ₂ O	a (μm)	c (μm)	c/a
HSS-1	1,70±1065	0,24±0,01	0,44±0,14	2,22±0,05
HSS-2	3,9±1065	0,34±0,02	0,54±0,04	1,59±0,13
HSS-3	6,3±1065	1,3±0,15	2,96±0,30	2,02±0,15
HSS-7	8±2130	0,32±0,06	0,61±0,04	1,92±0,08
HSS-12	5,6±2130	0,27±0,01	0,48±0,04	1,80±0,02



◆ *Efecto del tiempo de síntesis*

La Figura 3-14 presenta el aspecto de las muestras HSS-4, HSS-6 y HSS-8 cuyo tiempo de síntesis es 0,5, 6 y 24 h respectivamente. Las demás condiciones empleadas (composición, temperatura...) para la síntesis de estas muestras son las mismas que para la HSS-7 (Figura 3-13a-b), sintetizada en 12h.

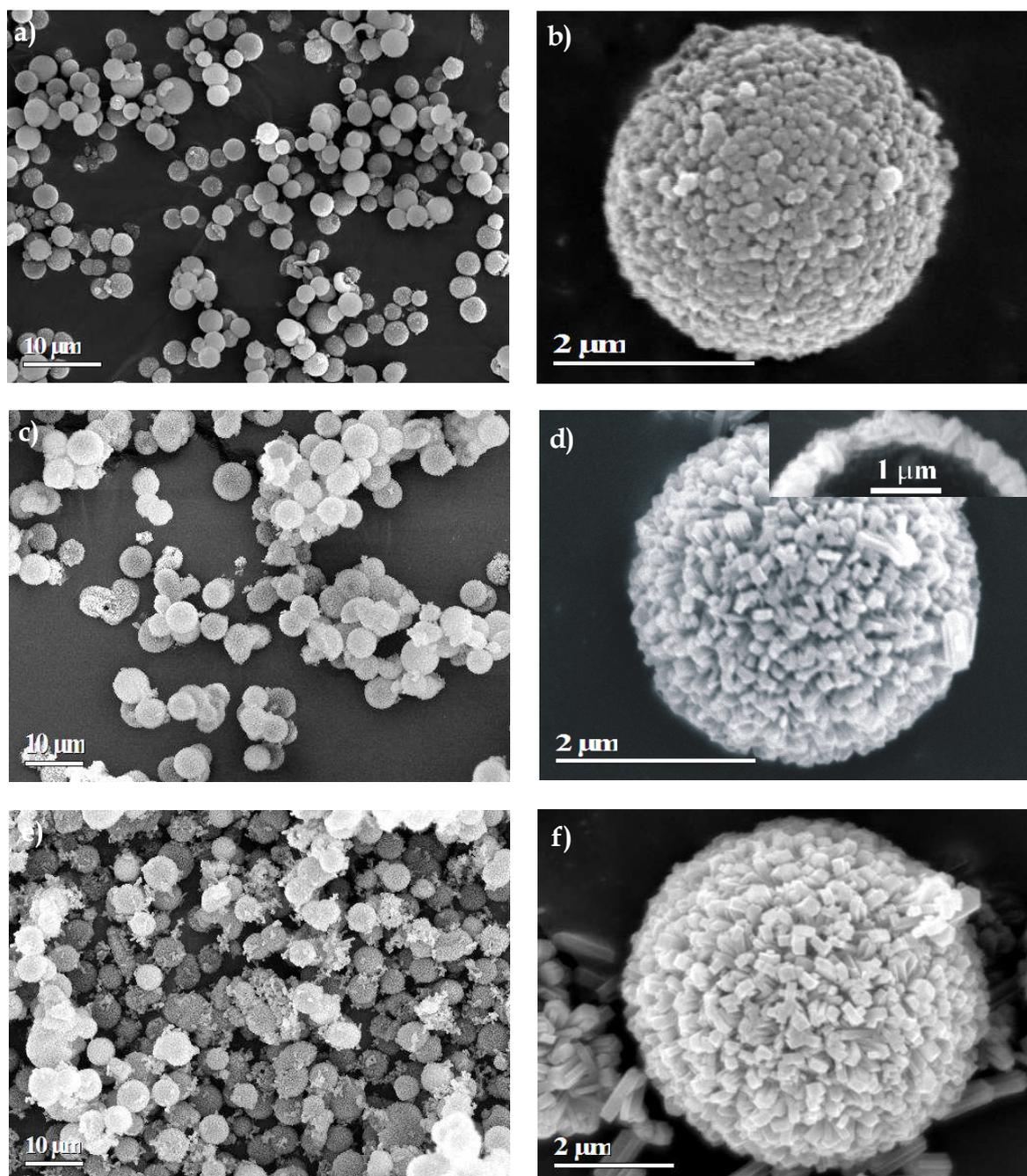


Figura 3-14. Imágenes de SEM: a) y b) HSS-4; c) y d) HSS-6; e) y f) HSS-8.

Como se puede observar en las imágenes a y b de la Figura 3-14, en un tiempo corto de síntesis (0,5 h) no da tiempo al crecimiento de las semillas de silicalita-1, y no se produce el consumo de las esferas de sílice. Por el contrario, en tiempos de síntesis de 2 h (no mostrado) y 6 h, la superficie de las esferas ya está cubierta con cristales de silicalita-1. A partir de 6 h de síntesis se observan muestras de alta calidad (pocas esferas incompletas y escasa aglomeración), si bien en la síntesis de 24 h aparece un aumento de los cristales de silicalita-1 fuera de la superficie de las esferas (Figura 3-14e).

En la Tabla 3-7 se muestra la evolución del tamaño de los cristales con el tiempo y se observa que al pasar de una síntesis de 30 min a una de 2 h, los cristales de silicalita-1 aumentan en las dos dimensiones. Sin embargo al seguir aumentando el tiempo de síntesis, el cristal aumenta preferencialmente en la dirección “c”. Como se ha comentado anteriormente y como se puede volver a comprobar en la Figura 3-14 la dirección más rápido de crecimiento de los cristales (“c”) se encuentra orientada hacia el interior de la esfera. En este caso donde la composición del gel es la misma en todos los casos, la relación c/a aumenta con el tiempo de síntesis, es decir la dimensión “c” aumenta más rápidamente que la dimensión “a”. Esto es debido a que los nutrientes para el crecimiento están en la disolución alrededor de las esferas favoreciendo el crecimiento en la dirección “c” puesto que es la más expuesta a la solución. Además el crecimiento en la dirección “a” está limitando por la presencia de otros cristales que dificultan el crecimiento en dicha dirección.

Tabla 3-7. Tamaño de cristales silicalita-1 en las esferas HSS-4, HSS-5, HSS-6, HSS-7 y HSS-8

Nombre	Tiempo (h)	a (μm)	c (μm)	c/a
HSS-4	0,5	0,12±0,02	0,14±0,02	1,16±0,01
HSS-5	2	0,23±0,02	0,37±0,02	1,63±0,17
HSS-6	6	0,29±0,06	0,58±0,07	1,99±0,13
HSS-7	12	0,32±0,06	0,61±0,04	1,92±0,08
HSS-8	24	0,38±0,06	1,01±0,04	2,45±0,28

♦ *Efecto de la temperatura*

En la Figura 3-15 aparecen las imágenes de distintas síntesis llevadas a cabo empleando la misma composición de gel y tiempo de síntesis que la muestra HSS-7, pero variando la temperatura de 175 a 140 °C (HSS-9) y 90 °C (HSS-10), o llevando a cabo una rampa de temperatura de 2 h a 175 °C y 11 h 90 °C (HSS-11). La aglomeración de todas estas muestras es parecida a la obtenida para la muestra HSS-7, sin embargo se observan diferencias en los cristales de las esferas. En las imágenes c y d de la Figura 3-15 se observa que a 90 °C la temperatura no es suficiente para que los cristales crezcan y formen una capa uniforme de cristales de silicalita-1, así como para disolver o consumir las esferas de sílice.

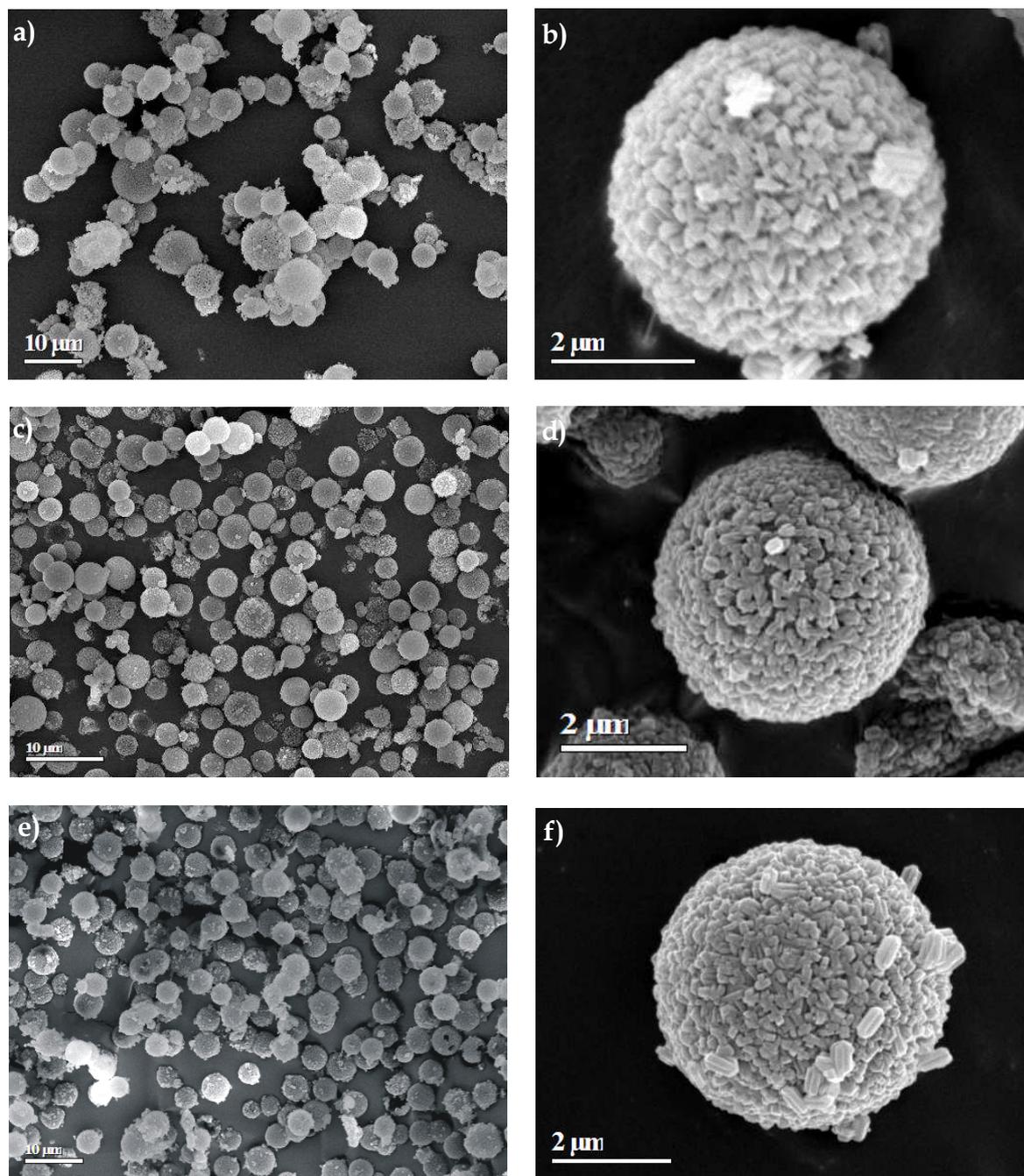


Figura 3-15. Imágenes de SEM de: a) y b) HSS-9; c) y d) HSS-10; e) y f) HSS-11.

Durante la síntesis se producen a la vez dos procesos: la disolución de las esferas de sílice, y el crecimiento de los cristales a costa del consumo de la sílice, ambos fenómenos están favorecidos por un aumento de la temperatura. En base a estos datos se pensó en trabajar con una rampa de temperaturas. La muestra HSS-11 se sometió primero a 2 h 175 °C con la idea de acelerar el crecimiento de los cristales para formar una capa homogénea probablemente sin haber disuelto toda la sílice, y después se bajó la temperatura a 90 °C durante 11 h para que los cristales poco a poco consumieran la sílice de las esferas, que habría quedado atrapada por la corteza de la

zeolita formada, y así completar una capa de silicalita uniforme. Los resultados obtenidos por SEM (Figura 3-15e-f) son muy parecidos al de las muestras HSS-7 y HSS-9.

En la Tabla 3-8 se observa como el crecimiento de los cristales aumenta al emplear una temperatura mayor, sin embargo si comparamos la temperatura de síntesis de 90 y 140 °C, aumenta tanto la dimensión “a” como la “c”. La relación c/a aumenta claramente con la temperatura.

Tabla 3-8. Tamaño de cristales silicalita-1 en las esferas HSS-7, HSS-9, HSS10 y HSS-11

Nombre	Temperatura (°C)	a (µm)	c (µm)	c/a
HSS-7	175	0,32±0,06	0,61±0,04	1,92±0,08
HSS-9	140	0,33±0,01	0,59±0,04	1,77±0,11
HSS-10	90	0,18±0,01	0,25±0,02	1,40±0,13
HSS-11	2h 175°C y 11h 90°C	0,27±0,05	0,43±0,04	1,68±0,18

En la síntesis basada en el gel tipo C se produce un menor porcentaje de esferas incompletas (2-10 %) que en la síntesis basada en el gel tipo B (15-20 %) y la basada en el gel tipo A (20-30 %). Estos porcentajes se obtienen mediante las fotografías de microscopio electrónico.

3.3.3.1.3 Espectroscopia de emisión atómica en plasma inductivo (ICP)

La Tabla 3-9 muestra los valores de concentración de SiO₂ (mg/L) en el gel a lo largo del tiempo de síntesis, es decir, la concentración final de SiO₂ en el gel de las muestras: HSS-4 (0,5 h), HSS-5 (2 h), HSS-6 (6 h), HSS-7 (12 h) y HSS-8 (24 h). En ella se observa que tras los 30 primeros minutos de síntesis la concentración de SiO₂ en el gel es de 1,1 mg/L. A medida que pasa el tiempo los cristales consumen más nutrientes, y sin embargo a las 2 h de síntesis la concentración de SiO₂ aumenta en el gel a 1,9 mg/L. Este aumento tendría su causa en una mayor velocidad de disolución de las esferas con respecto al consumo de SiO₂ en el gel durante el proceso de síntesis hidrotérmal de la zeolita. Después de 12 y 24 h de síntesis la concentración de SiO₂ disminuye a 1,4 y 0,8 mg/L respectivamente. Estos datos indican que el proceso de disolución de las esferas de sílice adquiere especial importancia entre los 30 y 120 primeros minutos de la síntesis y que después de 24 horas de síntesis todavía quedaría [SiO₂] sin consumir.

Tabla 3-9. Concentración de SiO₂ en la disolución resultante después de la síntesis

Nombre	Tiempo (h)	[SiO ₂] (mg/L)
HSS-4	0,5	1,1
HSS-5	2	1,9
HSS-6	6	-
HSS-7	12	1,4
HSS-8	24	0,8

3.3.3.1.4 Resonancia magnética nuclear (NMR)

Este análisis se llevó a cabo para las muestras: Sil-1, MSS y para HSS-6 y HSS-8 cuyo tiempo de síntesis es 6 y 24 h, respectivamente. Esta técnica permite conocer el grado de polimerización de los tetraedros de silicio el cual viene representado por el valor de n en Qⁿ (n= 0, 1, 2, 3, 4). Por tanto, el objetivo es conocer si el Si presente está en forma de redes tridimensionales [Q⁴, Si(OSi)₄], más características de los cristales de silicalita-1 sin defectos, o por el contrario se encuentra en forma de monosilicatos (Q⁰), disilicatos [Q¹, Si(OH)₄], cadenas de silicatos lineales [Q², Si(OSi)₂(OH)₂] o silicatos laminares [Q³, Si(OSi)₃(OH)]. Q⁰-Q³ en un principio estarían más relacionados con las esferas de sílice debido a la ausencia de orden en la configuración espacial de su red tetraédrica y a contener un número muy elevado de defectos de conectividad que provocan que no todos y cada uno de los tetraedros estén unidos a otros cuatro compartiendo átomos de oxígeno, formando grupos silanoles (Si-OH).

En los espectros de ²⁹Si CPMAS NMR de las diferentes muestras (Figura 3-16) se observa que todas ellas poseen grados de polimerización Q², Q³ y Q⁴ cuyas posiciones se encuentran alrededor de -95, -105 y -115 ppm, respectivamente, para las muestras HSS y Sil-1. Mientras que para las esferas de sílice las posiciones de estos picos se encuentran desplazadas ligeramente en valores más próximos a los publicados para la MCM-41 [17, 189]. De cualquier modo las posiciones de los picos son similares a los reportados por otros autores [190, 191] para silicalita-1.

La presencia de Q³ y Q² además de estar relacionada con el material amorfo procedente de las esferas de sílice mesoporosa también pueden aparecer en muestras de cristales de silicalita-1 que presenten grupos silanoles en la superficie externa,

defectos en el interior de los cristales de silicalita-1 o semillas de silicalita-1. Kragen y cols. [192] observaron que semillas con un tamaño superior a 300 nm ya no presentan Q^2 . Mientras el grado de polimerización Q^4 está relacionado con una material 100% cristalino y sin defectos [191, 193, 194], es decir, está relacionado con un material que corresponde a silicatos con un alto grado de polimerización que puede ser presentado por las esferas de sílice en algunas zonas del sólido.

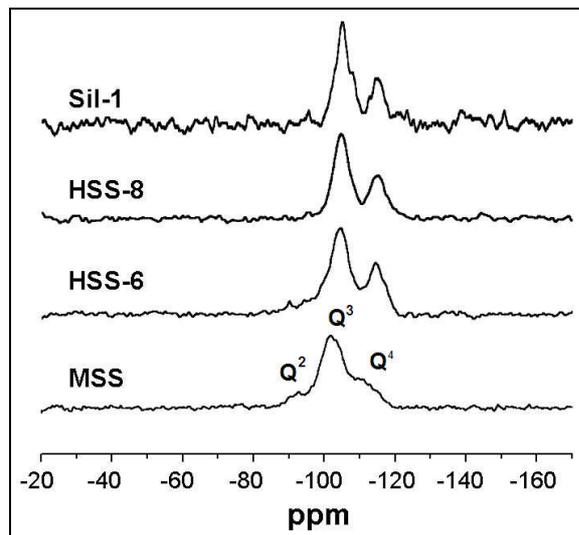


Figura 3-16. ^{29}Si CPMAS NMR de esferas de sílice mesoporosa (MSS), cristales de silicalita-1 y esferas huecas de silicalita-1 (HSS-8 y HSS-6).

En la Tabla 3-10 se muestra la proporción de los distintos Q^n para cada muestra y la posición de los correspondientes desplazamientos. En ella se observa que la muestra MSS posee el menor porcentaje de Q^4 de todas las analizadas y la mayor proporción de Q^2 . También se observa que la proporción de Q^2 para la muestra HSS-6 (175 °C y 6 h) es 5,9 %, un valor superior al que se obtiene para la HSS-8 (175 °C y 24 h) y los cristales de silicalita-1 cuyos valores son 1,7 y 2,3 %, respectivamente. La misma tendencia se observa para Q^3 . Estos datos indican que la presencia de sílice no convertida o los defectos en los cristales disminuyen conforme aumenta el tiempo de síntesis. También es importante destacar que la muestra HSS-8 es la que posee un mayor porcentaje de Q^4 , es decir, cuanto mayor es el tiempo de síntesis mayor es la cristalinidad de la muestra y menor la posible presencia de sílice y de defectos en los cristales, en concordancia con todo lo expresado hasta ahora. Los valores de Q^2 y Q^3 para los cristales de silicalita-1 son más altos de lo que cabría esperar viendo los valores obtenidos para las esferas huecas de silicalita-1, esto puede ser debido a que se trata de cristales de mayor tamaño, con una mayor superficie y por lo tanto más propensa a la presencia de grupos silanoles. Hay que recordar que no se han observado evidencias de la presencia de semillas de silicalita-

1 por microscopía electrónica al igual que tampoco se ha detectado esta porción de material relacionado con Q² mediante XRD.

Tabla 3-10. Fracción de Qⁿ (%) de varias muestras y la posición de los picos (ppm) obtenidos del ²⁹Si CPMAS NMR

	Q ²	Q ³	Q ⁴
MSS	8,5 (-92,7)	68,1 (-101,7)	23,4 (-109,4)
HSS-6	5,9 (-94,3)	66,2 (-104,5)	27,9 (-114,4)
HSS-8	1,7 (-95,4)	63,8 (-104,8)	34,5 (-114,8)
Sil-1	2,3 (-95,4)	68,7 (-104,9)	29,0 (-114,4)

3.3.3.1.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 3-17 se muestra los espectros infrarrojos por transformada de Fourier de las muestras que se analizaron por resonancia magnética nuclear: MSS, Sil-1, HSS-6 y HSS-8.

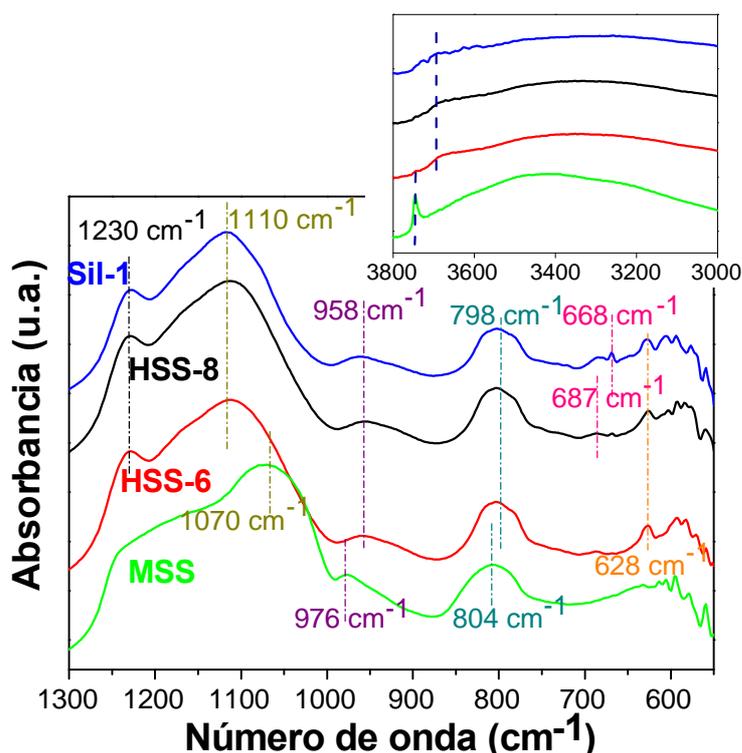


Figura 3-17. FTIR de esferas de sílice mesoporosa (MSS), esferas huecas de silicalita-1 (HSS-6 y HSS-8) y Sil-1.

La región con mayor absorbancia corresponde a números de ondas entre 1250-950 cm⁻¹ y pertenece a la banda de estiramiento asimétrico del enlace siloxano (Si-O-Si) [187]. En este intervalo, aparece un pico cuya máxima absorbancia se alcanza

aproximadamente a 1110 cm^{-1} en todas las muestras aunque con un pequeño desplazamiento para el caso de las esferas de sílice siendo de 1070 cm^{-1} . Para las muestras HSS-6, HSS-8 y Sil-1 existe otro pico en esta región a 1230 cm^{-1} , que es común para muchos aluminosilicatos que contienen anillos de cinco miembros [195]. Para las esferas de sílice, en lugar de observarse este pico, existe un amplio hombro que ya ha sido publicado para el material mesoestructurado SBA-15 [192].

Existe otra región asociada con el modo de estiramiento del enlace Si-OH que encuentra su máximo alrededor de 976 cm^{-1} para las esferas de sílice. Para las muestras con silicalita-1 esta banda no debería existir si se trataran de muestras con pocos defectos internos Si-OH [192]. Sin embargo, los cristales de silicalita-1 y las esferas HSS-6 y HSS-8 presentan un pico a 958 cm^{-1} lo que concuerda con la detección de Q^2 y Q^3 en estas muestras en los análisis por NMR.

La región entre $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la región de vibraciones simétricas del enlace Si-O-Si [196, 197]. Esta banda está presente en las cuatro muestras, encontrándose el máximo para un número de onda de 798 cm^{-1} para las muestras con silicalita-1 y 804 cm^{-1} para las esferas de sílice. Se observan otros picos a valores de número de onda menores, como por ejemplo, a 687 cm^{-1} y 668 cm^{-1} , únicamente para las muestras HSS-8 y cristales de silicalita-1. Por último, aparece una banda a 628 cm^{-1} en las tres muestras con silicalita-1, que coinciden con la región de anillos dobles de cinco miembros [195].

La esquina superior derecha de la Figura 3-17 muestra la región de $3900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, en ella se observan algunas diferencias entre el espectro de las esferas de sílice y las esferas de silicalita-1. Las esferas de sílice presentan un pico a 3745 cm^{-1} asociado a silanoles aislados [198, 199], mientras que para las esferas huecas de silicalita-1 aparece un hombro a 3680 cm^{-1} asociado a silanoles unidos por puentes de hidrógeno [200].

3.3.3.1.6 Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 3-18 se muestran las imágenes de TEM de las muestras HSS-6 (6 h) y HSS-8 (24 h) respectivamente. En la esquina superior derecha de la Figura 3-18a se puede ver la superficie de una esfera a mayor magnificación donde se aprecia la forma típica de los cristales de silicalita-1. Como ya se ha visto en apartados anteriores (Tabla 3-7), la muestra HSS-6 presenta cristales de menor tamaño que la muestra HSS-8, por lo que la capa de silicalita-1 que rodea las esferas de la muestra

HSS-6 es menos densa, y por lo tanto deja pasar mejor el haz de electrones a través de la superficie. Esto explica la superficie más clara que presenta la muestra HSS-6 con respecto a la muestra HSS-8. En la muestra HSS-6 se puede apreciar que la esfera de sílice mesoporosa utilizada como agente estructurante se consume durante la síntesis hidrotérmal, resultado que se extrapolaría para la muestra HSS-8 aunque no se aprecie en la imagen de TEM puesto que su tiempo de síntesis es mayor.

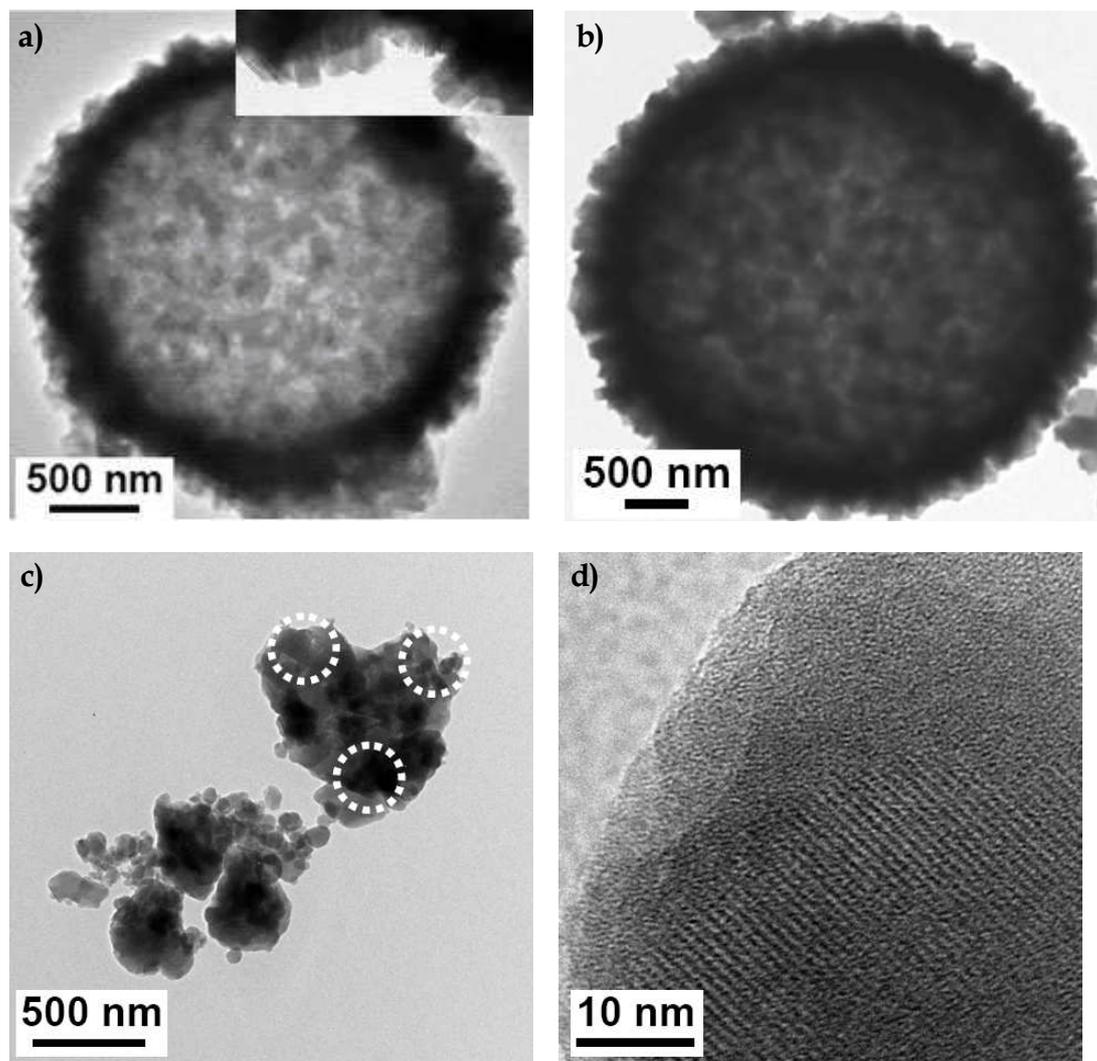


Figura 3-18. Imágenes de TEM de: a) y b) esferas aisladas de las muestras HSS-6 y HSS-8 respectivamente; c) y d) HSS-6 triturada: c) es una visión general donde los círculos se refieren a porciones de las muestras analizadas por TEM y d) la magnificación de uno de estos círculos.

La Figura 3-18c-d son de la muestra HSS-6 triturada con un mortero de ágata. La Figura 3-18c es una visión general donde los círculos se refieren a porciones de muestra analizadas por TEM. La magnificación de uno de estos círculos corresponde a la Figura 3-18d, cuyo aspecto es similar al publicado para la silicalita-1 [201]. En la parte superior de la esfera de esta imagen se observa material amorfo provocado por

el bombardeo del haz de electrones durante la toma de la imagen ya que al exponerlo durante más tiempo esta misma muestra se amorfizó totalmente.

3.3.3.1.7 Adsorción de N₂

La Tabla 3-11 muestra las áreas BET, externa y microporosa de las muestras: MSS, S, SMSS, Sil-1, HSS-4, HSS-5, HSS-7, HSS-8, HSS-10, HSS-11 y HSS-12. El valor del área externa engloba tanto la externa propiamente dicha como la mesoporosa y macroporosa de la muestra, y se calcula mediante el método t-plot. En la tabla se observa que el valor del área BET de las esferas de sílice mesoporosa es 894 m²/g, un valor mayor que 689 m²/g determinado por Schulz-Ekloff y cols. para el material BMS-3 preparado de la misma forma [71]. Para el resto de las muestras el área BET es menor. En la Tabla 3-11 también aparecen datos del volumen de poro, los cuales están relacionados con el área externa: a mayor área externa mayor volumen de poro.

Tabla 3-11. Medidas de adsorción de N₂ de las esferas de sílice (MSS), esferas de sílice sembradas (SMSS), semillas de silicalita-1 (s), cristales de silicalita-1 (Sil-1) y de algunas de las esferas huecas de silicalita-1 sintetizadas

Nombre	V (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXTERNA} (m ² /g)	S _{INTERNA} (m ² /g)	COND.
MSS	1,47	894±9	894	0	----
S	0,26	396±2	133	275	----
SMSS	0,90	590±3	590	0	----
Sil-1	0,16	442±1	0	442	----
HSS-4	0,39	248±2	248	0	0,5 h
HSS-5	0,21	405±1	100	305	2 h
HSS-7	0,21	431±1	105	326	12 h
HSS-8	0,21	418±1	105	313	24 h
HSS-10	0,31	358±1	223	135	12 h 90 °C
HSS-11	0,22	409±1	100	309	Rampa T ^a
HSS-12	0,19	421±1	105	316	5,61 SiO ₂

En la Figura 3-19 aparecen representados los valores de las áreas BET, externa e interna de MSS, SMSS, Sil-1 y de HSS-4, HSS-5, HSS-7 y HSS-8 sintetizadas con un

tiempo de síntesis de 0,5, 2, 12 y 24 h, respectivamente. Se puede ver cómo evoluciona el área porosa en función del tiempo síntesis: el área externa disminuye de un valor de 894 m²/g, para las esferas de sílice, a un valor de 590 m²/g, para las esferas sembradas. Esta área vuelve a disminuir cuando las esferas se someten a la síntesis hidrotermal, siendo 248 m²/g en 0,5 h de síntesis y 100 m²/g en 2 h de síntesis. Este último valor permanece aproximadamente constante al aumentar el tiempo de síntesis. Se puede decir también que es necesario un tiempo de síntesis entre 30 min y dos horas para obtener los primeros indicios de área microporosa. El área microporosa a las 2 h de síntesis es de 305 m²/g y, al igual que ocurría con el área externa, esta permanece aproximadamente constante al aumentar el tiempo de síntesis. En concordancia con lo expresado, el área BET alcanza un mínimo para un tiempo de síntesis de 30 min.

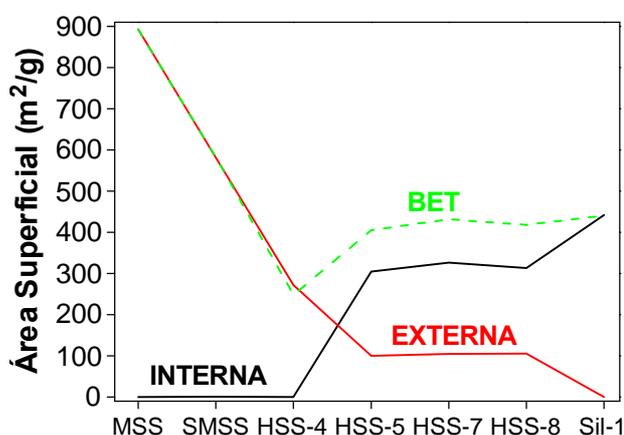


Figura 3-19. Área porosa de las muestras: MSS, SMSS, Sil-1, HSS-4, HSS-5, HSS-7 y HSS-8.

Los valores de área externa e interna de las muestras HSS-11 y HSS-12 que aparecen en la Tabla 3-11, son similares a los valores determinados para las muestras sintetizadas con un tiempo de síntesis mayor de 2 h, a pesar de haber utilizado diferente temperatura de síntesis (2 h 175 °C y 11 h 90 °C) para la HSS-11 y diferente composición de gel (5,6 SiO₂) para la HSS-12. Sin embargo, la muestra HSS-10, sintetizada a 90 °C, posee valores más similares a los obtenidos para la muestra HSS-4 (0,5 h), aunque con algo de área microporosa (135 m²/g). Las imágenes de SEM de ambas muestras, HSS-4 y HSS-10, mostraban que las esferas de sílice no se consumían durante la síntesis y que las semillas de silicalita-1 todavía no habían evolucionado, lo que explica los valores altos del área mesoporosa y bajos de la microporosa, o incluso inexistentes, con respecto a la muestra HSS-4. El área externa del resto de las esferas huecas de silicalita-1 puede ser debida a semillas de silicalita-1 sin evolucionar, a la presencia de sílice sin convertir o a la adsorción de N₂ en los

huecos intercrystalinos. Si se tratara de alguna de las dos primeras causas, un aumento del tiempo de síntesis de 2 a 24 h debería ser suficiente para disminuir el número de semillas de silicalita-1 sin evolucionar, así como para hacer reaccionar la sílice sin convertir. No obstante, apenas existen diferencias entre las áreas a pesar de aumentar el tiempo síntesis, lo que podría ser debido a que después de un tiempo la capa de cristales de silicalita-1 protege a la sílice ralentizando su disolución y protegiendo a las semillas del contacto con los nutrientes, siendo esta disminución despreciable frente al área asociada a los huecos intercrystalinos. Hay que recordar que se han visto diferencias entre las muestras HSS-6 y HSS-8 mediante la técnica de NMR.

En las Figura 3-20a-b vienen representadas las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y el análisis BJH calculado partir de la rama de adsorción. El análisis BJH revela una distribución de poros bimodal de 2,7 nm y 15 nm para las esferas de sílice, similares a los valores encontrados por Dong [107]. Las isotermas de N_2 de las esferas de sílice y de las esferas sembradas corresponden a una isoterma de tipo IV, típica de materiales mesoporosos como la MCM-41 o SBA-15. En la isoterma de las MSS existe un escalón a $p/p_0 \approx 0,35$ que corresponde al llenado de los poros de 2,7 nm [202, 203]. En el caso de las esferas sembradas este escalón no se aprecia, lo que hace pensar en la desaparición del poro de 2,7 nm; este suceso queda corroborado con el análisis del BJH. Como ya se ha comentado anteriormente, también se ha observado la disminución del área BET para esta muestra. Todos estos hechos pueden ser debido a la reorganización de la sílice durante la etapa de siembra llevada a cabo en condiciones básicas (pH= 9,5). Esta reorganización provocaría la coalescencia de los pequeños poros y la densificación del material. La densificación de la sílice se intensifica durante los primeros 30 min de síntesis, como indicaría la evolución de la muestra HSS-4, cuya isoterma es de tipo IV y no presenta ninguna escalón. Además se observa en el correspondiente análisis BJH los poros de menor tamaño y gran parte de los poros de mayor tamaño desaparecen. Cuando el tiempo de síntesis aumenta a 2 h las isotermas se asemejan más a una isoterma del tipo I con un escalón que se encuentra desplazado a presiones relativas menores ($p/p_0 \approx 0,25$). Este escalón se relaciona con poros de aproximadamente 2 nm obtenidos mediante el análisis BJH, un tamaño menor a los poros encontrados para la esferas de sílice mesoporosa. El poro de 2 nm puede hacer referencia al hueco entre cristales que antes se ha señalado como posible causante del área externa.

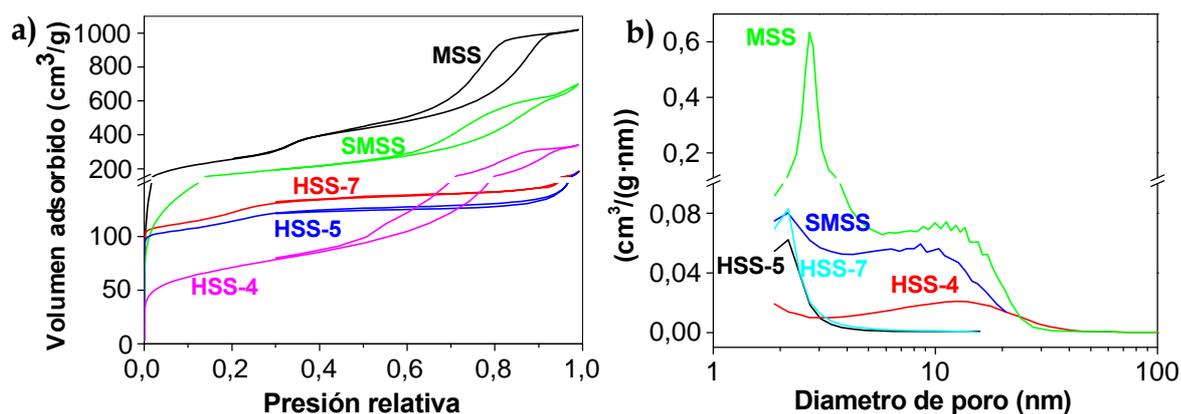


Figura 3-20. a) Isothermas de adsorción-desorción; b) Distribución de tamaño de poro calculados por el método BJH a partir de las isothermas de adsorción de las muestras MSS, SMSS, HSS-4, HSS-5 y HSS-7.

Aunque las semillas de silicalita-1 tienen un área microporosa significativa ($275 \text{ m}^2/\text{g}$), la cantidad de semillas de silicalita-1 es muy pequeña en relación con la cantidad de sílice, y no es suficiente para detectar área interna en las esferas sembradas.

3.4 MEDIDAS DE ADSORCIÓN

Las muestras puestas en contacto con distintos tipos de adsorbatos mediante los métodos comentados en el apdo. 2.4 (pag. 188) se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico para determinar los porcentajes de pérdida de peso, y como resultado la cantidad adsorbida por cada una de las muestras. De esta manera se compararán las propiedades de adsorción entre un material mesoporoso, como son las esferas de sílice, un material microporoso, como los cristales de silicalita-1 y un material con una cavidad interna rodeada por una capa microporosa, como son las esferas huecas de silicalita-1. Las medidas de adsorción únicamente se llevaron a cabo sobre esferas huecas de silicalita sintetizadas según el gel tipo C.

3.4.1 ADSORCIÓN POR EL MÉTODO I

Para llevar a cabo los análisis termogravimétricos de estos experimentos se emplearon crisoles de alúmina de $40 \mu\text{L}$ cerrados con una tapa con un pequeño orificio para evitar posibles pérdidas de adsorbato durante la preparación del experimento. Se empleó una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para calentar la muestra de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y un caudal de $10 \text{ mL(STP)}/\text{min}$ de N_2 .

La Tabla 3-12 muestra los porcentajes de pérdida en peso de los experimentos realizados. Las esferas de sílice presentan los valores más altos de adsorción para el agua (41 %) y los valores más bajos para el n-hexano (0,4 %) a pesar de adsorber moléculas más voluminosas como el TPB (7,2 %) y DMB (6 %). Las esferas de sílice presentan un comportamiento hidrofílico, mientras que tanto los cristales de silicalita-1 como las esferas de silicalita-1, hidrofóbicos, apenas adsorben de agua (1,4 y 1,5 % respectivamente), pero sí n-hexano (10 y 7,6 % respectivamente) y DMB (6,9 y 7,6 %). La molécula de TPB es demasiado grande (0,85 nm) para entrar en los poros de la silicalita-1 (0,55 nm), por lo que los cristales y las esferas de silicalita-1 presentan una baja adsorción de TPB: 2 y 0,4 %, respectivamente. Las esferas de sílice con tamaño de poro mayor (2,7 nm) adsorben más TPB (7,2 %).

Tabla 3-12. Pérdida de peso (%) después de saturación mediante el método I con diferentes compuestos TPB (Triisopropilbenceno), DMB (2,2-Dimetilbutano), Agua y n-Hexano

Nombre	Agua	n-Hexano	TPB	DMB
MSS	41,3	0,4	7,2	6,0
Sil-1	1,4	10,0	2,0	6,9
HSS-7	1,5	7,6	0,4	7,6
HSS-7_M	6,4	----	6	----

Las esferas de silicalita-1 presentan un comportamiento parecido al de los cristales de silicalita-1, a excepción de la adsorción de TPB para la cual presentan un valor más bajo, debido quizá a que las esferas de silicalita-1 tendrían el área externa principalmente en su interior, donde las moléculas del TPB no pueden acceder. También se realizaron experimentos con esferas de silicalita-1 trituradas mediante un mortero de ágata (HSS-7_M). La adsorción de agua y TPB para esta muestra aumenta con respecto a la HSS-7, lo que puede estar relacionado con que la sílice, que antes estaba en el interior protegida por la capa de silicalita-1, es más accesible en las esferas machacadas. Otra posibilidad puede ser la formación de defectos o de área superficial o local amorfización de la fase zeolítica durante el proceso de trituración.

3.4.2 ADSORCIÓN POR EL MÉTODO II

En el método II, las muestras se sometieron a vacío durante 1 h para eliminar cualquier sustancia adsorbida y seguidamente se pusieron en contacto con 10 mL de n-hexano líquido. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en crisoles de

alúmina totalmente abiertos, y antes de comenzar el experimento las muestras se sometieron a un calentamiento de 40 °C durante 2 h in-situ para eliminar el hexano que pudiera estar líquido en la superficie de las esferas sin estar adsorbido. A continuación las muestras se calentaron hasta 720 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min y un caudal de 10 mL(STP)/min de N₂.

En las Figura 3-21a-b aparecen los termogramas y sus derivadas de las muestras: Sil-1, HSS-7, HSS-11 y HSS-7-M. Las pérdidas de peso de todas las muestras se pueden dividir en tres tramos similares (separados en la figura por líneas verticales): un primer salto en el intervalo de temperatura entre 40-230 °C, otro tramo donde el porcentaje de pérdida es menor, 230-465 °C, y un tercero entre 465-720 °C. En la Tabla 3-13 aparecen los porcentajes de pérdida de peso en cada uno de estos tramos. En el primer tramo, los porcentajes de pérdida en peso obtenidos para todas las muestras son muy parecidos entre sí siendo algo mayor la pérdida obtenida para los cristales de silicalita-1. Esto puede ser debido a que al tratarse de cristales individuales su superficie es más accesible que la del resto de las muestras. En el segundo tramo el porcentaje de pérdida es pequeño comparándolo con las otras dos regiones, alcanzando el menor valor para los cristales de silicalita-1. Las principales diferencias se muestran en el último tramo, alcanzado el máximo valor de pérdida de peso para las esferas HSS-7 con un 14,30 %, seguidas por las esferas HSS-11 con un 7,47 % y obteniendo valores más bajos para los cristales de silicalita-1 (5,92 %) y de las esferas machacadas (4,93 %)

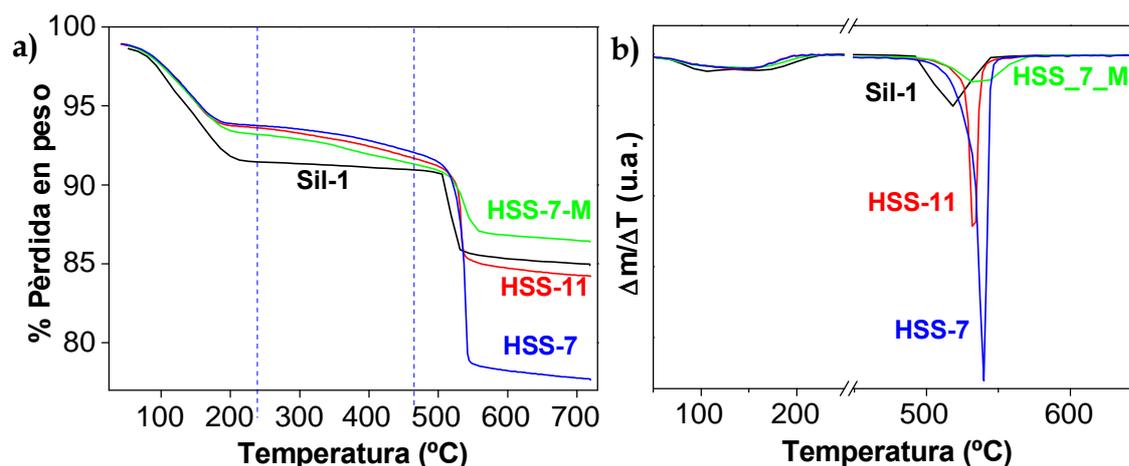


Figura 3-21. a) TGA y b) DTG de los cristales de silicalita-1 (Sil-1), esferas huecas de silicalita-1 (HSS-7 y HSS-11), las esferas HSS-7 machacadas (HSS-7-M) sometidas al método de adsorción II.

Tabla 3-13. Pérdida en peso (%) después de adsorción con n-hexano mediante el método II

	1 ^{er} Tramo (40-230 °C)	2 ^o Tramo (230-465 °C)	3 ^{er} Tramo (465-720 °C)
HSS-11	4,9	1,9	7,5
HSS-7	5,1	1,7	14,3
HSS-7_M	5,6	1,9	4,9
Sil-1	7,1	0,5	5,9

La atmósfera pirolítica de N₂ parece que degrada el n-hexano a compuestos con un menor componente de volátiles que necesitan de mayores temperaturas (≈ 535 °C) para su desorción o total degradación (Figura 3-21b). El hecho de que la temperatura del tercer tramo sea similar en los cuatro casos indicaría una naturaleza común del compuesto formado de la degradación de n-hexano. Por otra parte, la Figura 2-6 (pag. 181) muestra los análisis termogravimétricos de las muestras MSS, Sil-1 y HSS sin haber sido sometidos a ningún proceso de adsorción, y no presentan ningún salto a dicha temperatura, por lo que la pérdida en este tramo solo puede estar asociada al hexano adsorbido. Este ensayo vuelve a determinar diferencias en la capacidad de adsorción entre los cristales de silicalita-1 y las esferas huecas machacadas frente a las esferas huecas de silicalita-1. También se observan diferencias entre las esferas de silicalita-1 sintetizadas en distintas condiciones, determinando que la calidad (bajo número de esferas incompletas y de grandes huecos) de las esferas HSS-7 es mayor que las calidad de las esferas HSS-11. No obstante, la temperatura a la cual se pierde el hexano es muy parecida en todas las muestras.

3.4.3 ADSORCIÓN POR EL MÉTODO III

En el apartado anterior se ha visto el comportamiento de adsorción de una molécula pequeña como el hexano. Aquí se va a conocer el comportamiento de adsorción de una molécula grande como es el triisopropilbenceno (TPB). Como los métodos I y II no permitieron medir valores de adsorción significativos con esta molécula, se desarrolló el método III que consiste en someter a la muestra a vacío durante 1 h y después a vapores de TPB en un autoclave cerrado herméticamente a 175 °C durante 24 h. De esta manera se consiguió que el TPB difundiera mejor entre los poros o defectos de las muestras.

Para llevar a cabo el análisis termogravimétrico, las muestras se calentaron a 200 °C durante 2 h para el eliminar el TPB que pudiera quedar en la superficie, puesto que la temperatura de ebullición del TPB (≈ 230 °C) es mucho mayor que la del hexano (≈ 69 °C). Además, mediante un termograma de TPB puro se comprobó que el TPB se elimina totalmente antes de alcanzar los 200 °C. Después del pretratamiento las muestras se calentaron hasta 850 °C con una rampa de 5 °C/min y un caudal de 10 mL(STP)/min de N₂.

En la Figura 3-22 aparece la derivada de la curva de pérdida de peso correspondiente a MSS, Sil-1, HSS-4, HSS-7 y HSS-11; todas sometidas al método de adsorción III. Esta vez no aparecen tramos tan definidos como en el apartado anterior, aunque en todas ellas se observa un tramo donde la pérdida de peso es más importante que en el resto de la gráfica. En la Tabla 3-14 se muestra el intervalo de temperaturas de cada tramo y su correspondiente pérdida de peso. A temperaturas bajas, el mayor porcentaje de peso perdido corresponde a las esferas de sílice (5,4 %), siendo sustancialmente menor para el resto de las muestras: 2,5 % para HSS-4; 1,5% para HSS-10; 1,4 % para HSS-7; y 1,0 % para los cristales de silicalita-1. A temperaturas altas, se presentan mayores pérdidas de peso para la muestra HSS-7, con un 4,19%, y para la muestra HSS-11, con un 4,06%. En este caso los posibles defectos de la muestra HSS-11 señalados en el apartado anterior no serían detectados por el gran volumen de la molécula del TPB.

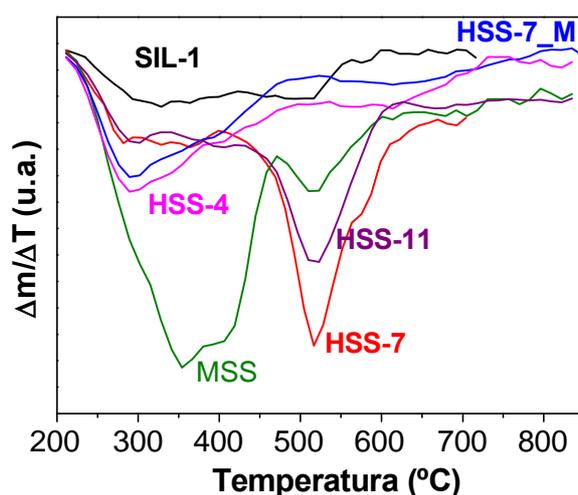


Figura 3-22. a) DTG de las esferas de sílice (MSS), de los cristales de silicalita-1 (Sil-1), y de las esferas huecas de silicalita-1 (HSS-4, HSS-7 y HSS-8) sometidas al método de adsorción III.

Tabla 3-14. Pérdida en peso (%) después de adsorción con TPB mediante el método III

		1 ^{er} Pérdida	2 ^a Pérdida
MSS	°C	200-471	471-720
	%	5,0	2,2
HSS-4	°C	200-484	484-720
	%	2,5	1,4
HSS-7	°C	201-400	400-720
	%	1,4	4,2
HSS-11	°C	200-419	419-720
	%	1,5	4,0
Sil-1	°C	200-422	422-720
	%	1,0	0,7

La molécula de TPB se libera a distintas temperaturas dependiendo del tamaño del poro del material empleado. Por ejemplo el TPB se libera a temperaturas entre 200 y 480 °C tanto para las esferas de sílice como para la muestra HSS-4, cuyo tiempo de síntesis (0,5 h) no es suficiente para convertir la sílice en silicalita-1. Sin embargo las esferas huecas de silicalita-1 (HSS-7 y HSS-11) emiten la mayor parte del TPB a temperaturas más elevadas (400-720 °C). Esto es debido a que el transporte del TPB hacia el exterior está más dificultado cuando difunde a través de los poros de la silicalita-1 o a través de los espacios intercrystalino que son de menor tamaño que los poros presentes en las esferas de sílice. Esta lenta difusión haría que las moléculas atrapadas de TPB quedaran expuestas a altas temperaturas produciendo su pirólisis, y por tanto degradando a productos con menor componentes de volátiles. Como era de esperar los cristales de silicalita-1 apenas adsorben TPB.

También se emplearon como adsorbatos otras moléculas de mayor tamaño como el ibuprofeno y la vitamina E, útiles en el campo de la medicina. Ambos experimentos se llevaron a cabo con Sil-1, MSS y HSS-7 mediante el método III. La etapa de pretratamiento se realizó a 70 °C para el ibuprofeno ($T_{eb}^a = 70$ °C) y 180 °C para la vitamina E ($T_{eb}^a = 200$ °C) (ambas T^a halladas mediante DSC). Posteriormente

las muestras se calentaron hasta 850 °C mediante una rampa de 5 °C/min y un caudal de 10 mL(STP)/min de N₂.

En las Figura 3-23a-b aparecen las derivadas de los termogramas correspondientes a los experimentos con ibuprofeno y vitamina E.

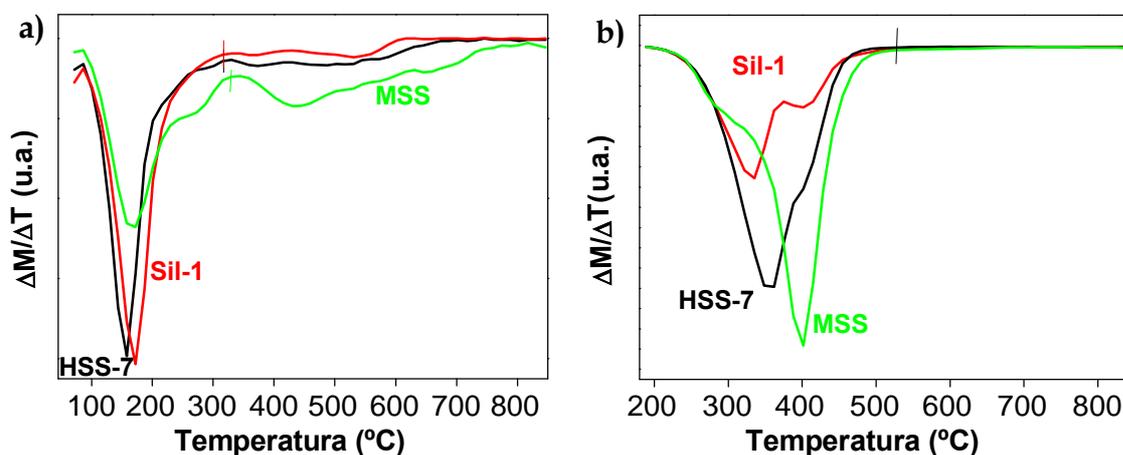


Figura 3-23. DTG de las esferas de sílice (MSS), de los cristales de silicalita-1 (Sil-1) y de las esferas huecas de silicalita-1 (HSS-7) sometidas al método III empleando como adsorbato: a) ibuprofeno; y b) vitamina E.

Tabla 3-15. Pérdida en peso (%) después de adsorción con ibuprofeno y vitamina E mediante el método III

Adsorbato	Nombre	1 ^{er} Pérdida	2 ^a Pérdida
		70-315 °C	315-850 °C
Ibuprofeno	MSS	5,7	4,6
	HSS-7	6,0	1,9
	Sil-1	6,6	1,00
Vitamina E	MSS	69	1,9
	HSS-7	65,4	1,5

En la Tabla 3-15 se muestran las pérdidas en peso correspondientes de estos experimentos. Para el caso del ibuprofeno, el porcentaje eliminado en el intervalo de 70-315 °C, es muy similar en todas las muestras, 6,57, 5,67 y 6,04 % para los cristales de silicalita-1, esferas de sílice y HSS-7, respectivamente. En el segundo tramo (315-850 °C), las esferas de sílice son las que liberan una mayor cantidad de ibuprofeno

(4,62 %), un valor muy superior al encontrado para los cristales de silicalita-1 y esferas de silicalita-1 (0,98 y 1,9 %, respectivamente). Para la vitamina E, a penas existen diferencias entre las esferas de sílice y las esferas de silicalita-1, las pérdidas en el primer tramo (180-530 °C) son de un 69 y un 65,44 % respectivamente, y de un 1,96 y 1,56 % en el segundo tramo (530-850 °C). El alto porcentaje de peso eliminado en el primer tramo hace pensar que la temperatura escogida para realizar el pretratamiento (180 °C) no es suficiente para eliminar la vitamina E que no se encuentra adsorbida en la superficie activa del material. Tanto la molécula de ibuprofeno y la de vitamina E tendrían un tamaño demasiado grande para difundir a través del caparazón de la silicalita-1.

3.4.4 ADSORCIÓN POR EL MÉTODO IV

El método IV se llevó a cabo en una termobalanza según lo descrito en el apdo. 2.4.4 (pag. 190). Las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación en atmósfera de N₂ a 450 °C durante 30 min con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. El proceso de adsorción se llevó a cabo a diferentes temperaturas: 30, 60 y 100 °C. La composición de la mezcla alimentada (propano/nitrógeno) se varió entre un 2 y 50 %, pero siempre con un caudal total de 75 mL(STP)/min. El cambio de una composición a otra se llevó cabo cuando ya no se observaba ganancia de peso por parte de la muestra en la termobalanza a la temperatura estudiada.

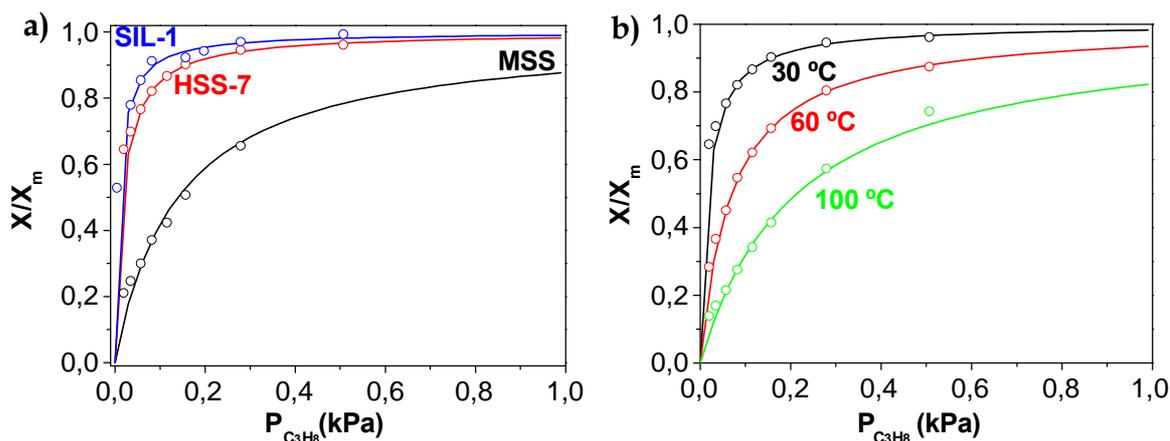


Figura 3-24. Isothermas experimentales (puntos) y teóricas (líneas) de propano obtenidas mediante el método IV: a) a una temperatura de 30 °C para las muestras MSS, HSS-7, Sil-1; b) para la muestra HSS-7 a 30, 60 y 100 °C.

Este método permite comparar el distinto comportamiento en la adsorción de una molécula pequeña como el propano en fase gas (0,45 nm) capaz de penetrar en

todos los adsorbentes estudiados aquí MSS, Sil-1 y esferas huecas de silicalita-1 sintetizadas a distintos tiempos (HSS-4, HSS-5, HSS-7 y HSS-8). En la Figura 3-24a se muestran las isotermas de propano a una temperatura de 30 °C de las muestras: MSS, Sil-1 y HSS-7. Mientras que en la Figura 3-24b se muestra las isotermas de propano de la muestra HSS-7 a las diferentes temperaturas estudiadas. Ambas figuras muestran el comportamiento general de todas las isotermas obtenidas las cuales concuerdan con una isoterma del tipo I, que vendrá definida por la expresión de la isoterma de Langmuir. En estas figuras se observa que existe un buen ajuste entre los datos experimentales y calculados.

A partir de las isotermas de propano se pueden obtener datos de capacidad de adsorción (apdo. 2.4.4.1-pag. 191) de las muestras a distintas temperaturas (T= 30, 60 y 100 °C) y de entalpía de adsorción de las muestras.

Tabla 3-16. Valores de X_m y K_A de las muestras estudiadas

Muestra	T ^a (°C)	K _A (bar ⁻¹)	X _m (mol C ₃ /g _{sólido})
MSS	30	7,16	0,30
	60	6,31	0,20
HSS-4	30	75,98	1,50
	60	22,58	1,36
	100	5,45	1,17
HSS-5	30	68,34	1,57
	60	15,19	1,65
	100	5,55	1,07
HSS-7	30	56,85	1,57
	60	14,38	1,53
	100	4,69	1,13
HSS-8	30	65,45	1,61
	60	20,11	1,45
	100	4,69	1,18
Sil-1	30	56,00	1,65
	60	15,19	1,64
	100	4,73	1,15

3.4.4.1 Cálculo de la capacidad de adsorción.

En la Tabla 3-16 se observa, como tendencia general, que al aumentar la temperatura disminuyen los valores de K_A y X_m , y por lo tanto la capacidad de adsorción. Esta tendencia ya ha sido observada por otros autores en la adsorción de propano sobre zeolita NaX [204] o sobre silicalita-1 [205]. Wender y cols. [206] también observaron en sus estudios de simulación de adsorción de n-alcano sobre faujasita, que la cantidad adsorbida en condiciones de saturación aumenta con la temperatura. La Tabla 3-16 muestra que las esferas de sílice poseen la menor capacidad de adsorción de entre todas las muestras, a pesar de tener el mayor volumen de poros (Tabla 3-11), lo que es consecuencia de una menor interacción específica con el hidrocarburo. La capacidad de saturación para las muestras que contienen silicalita-1 son muy similares entre si, siendo los valores de X_m para los cristales de silicalita-1 más bajos que los encontrados por otros autores como Otto y cols. [207] que publicaron una capacidad de adsorción de 1,90 mmol/g. Esta diferencia se puede deber a diferencias en el pretratamiento [205].

3.4.4.2 Determinación de la entalpía de adsorción

Los valores de entalpía de adsorción obtenidos son negativos ya que se trata de un proceso exotérmico. Además el valor obtenido está dentro del intervalo considerado como adsorción física (5-40 kJ/mol).

En la Tabla 3-17 se observa la diferencia existente entre los calores de adsorción de las esferas de sílice y el resto de las muestras, lo que confirma la menor afinidad del propano por dichas esferas. Apenas se observan diferencias entre los valores de adsorción de las esferas de silicalita-1 y los cristales de silicalita-1 lo que parece indicar que el propano solo se adsorbe en la superficie de la silicalita-1 desaprovechando el hueco interno de las esferas de silicalita-1. El tamaño de la molécula de propano es similar al tamaño de los poros presentados por la silicalita-1 y mucho menor que el tamaño de los poros de la sílice por lo que esta molécula no va a quedar confinada en ninguno de los casos, aprovechando únicamente el área microporosa de las muestras. Contrasta con lo que ocurría en el método III de adsorción con una molécula de mayor tamaño como es el triisopropilbenceno donde si existían diferencias entre las esferas de silicalita-1 y los cristales de silicalita-1. Los valores de capacidad de adsorción están en concordancia con los publicados para materiales con estructura tipo MFI [208].

Tabla 3-17. Calores de adsorción de las muestras estudiadas

Muestra	ΔH_{ads} (kJ/mol)
MSS	-3,5
HSS-4	-35,4
HSS-5	-33,6
HSS-7	-33,5
HSS-8	-35,5
S	-25,7
Sil-1	-33,2

3.5 PROCESO DE FORMACIÓN DE LAS ESFERAS HUECAS DE SILICALITA-1

Si recopilamos toda la información obtenida mediante las técnicas utilizadas (SEM, ICP, NMR, FTIR, isotermas de adsorción de N₂ y medidas de adsorción por los diferentes métodos) se puede elaborar una teoría sobre el mecanismo de formación de las esferas huecas de silicalita-1. Como ya se ha comentado durante el proceso de síntesis se producen tres sucesos relevantes: la reorganización de la sílice, la disolución de las esferas de sílice y la evolución de las semillas de silicalita-1 a cristales.

Las esferas de sílice, se someten a un proceso de siembra a pH= 9,5, que conlleva a su densificación (Figura 3-19), lo que provoca una disminución del área BET (desde 894 a 590 m²/g) y una disminución de los poros de 2,7 nm (Figura 3-20b), característicos de las esferas de sílice mesoporosa. Este proceso de reorganización es más intenso durante los primeros 30 min de síntesis hidrotérmal, periodo durante el cual se sigue produciendo una disminución del área BET (248 m²/g) y se completa la desaparición de los poros sin aparecer todavía área microporosa. En las imágenes de SEM de las muestras SMSS y HSS-4 (30 min de síntesis hidrotérmal) se observa la presencia de sílice sin consumir, y sobre esta, semillas de silicalita-1 sin apenas haber evolucionado (Figura 3-14b).

La adsorción de N₂ revela la presencia de área microporosa a partir de las 2 h de síntesis hidrotérmal junto con una disminución del área mesoporosa. En las

imágenes de SEM se observa la presencia de cristales de silicalita-1 formando una capa homogénea con pocos defectos. Los cristales están orientados de manera que la dirección “c” (mayor longitud) es perpendicular a la superficie de la esfera. El tamaño de estos cristales aumenta con el tiempo de síntesis, fundamentalmente en la dirección “c” puesto que es uno de los extremos del cristal de silicalita-1, el que está en contacto directo con el gel de síntesis, y además el crecimiento en esta dirección no está limitado por la presencia de otros cristales como ocurre en la dirección “b”. El análisis de la comparación de la disolución por ICP recogida tras la síntesis revela un único aumento en la cantidad de SiO₂ del gel a lo largo del tiempo entre 0,5 y 2 h de síntesis, por lo que es en este periodo de tiempo cuando se produce la mayor disolución de la sílice, contrarrestando la disminución de SiO₂ en el gel al ser consumida por las semillas de silicalita-1 como nutriente.

Al aumentar progresivamente el tiempo de síntesis apenas existen variaciones en las áreas externas e internas de estas muestras. El área externa de estas muestras se puede deber a semillas de silicalita-1 sin evolucionar, aunque no se han observado indicios de ello ni por microscopía electrónica de barrido (SEM) ni por microscopía de transmisión (TEM), o más probablemente a la adsorción de N₂ en los huecos intercristalinos de 2 nm de diámetro detectados por el análisis BJH y a la posible existencia de sílice sin convertir en las esferas de silicalita-1. La presencia de sílice pudiera quedar corroborada por los resultados de adsorción de hexano mediante el método I donde las esferas de silicalita-1 machacadas (HSS-7_M) poseen un comportamiento de adsorción más similar al de las esferas de sílice que al comportamiento presentado por las esferas de silicalita-1 aunque el proceso de ruptura puede haber originado defectos. Por otra parte, el grado de polimerización Q² y Q³ detectado mediante análisis de NMR disminuye al aumentar el tiempo de síntesis de 6 a 24 h, lo que puede ser debido a que los defectos en los cristales de silicalita-1 disminuyen con el tiempo de síntesis o también a que la sílice se consume lentamente a pesar de encontrarse en la superficie interna de las esferas protegida por la capa de cristales de silicalita-1. La razón por la que las áreas externa e interna no varíen al aumentar el tiempo de síntesis, a pesar de que se fuera consumiendo lentamente la sílice, se podría deber a que la adsorción de N₂ por este fenómeno sería despreciable frente a la producida en los espacios intercristalinos. También los análisis de FTIR han detectado la presencia de material amorfo procedente de las esferas de sílice o la presencia de grupos silanoles en la superficie externa (958 cm⁻¹).

La Figura 3-25 muestra la evolución de las esferas de sílice hasta la formación de esferas huecas de silicalita-1: **1)** las esferas de sílice con una fase similar a la del MCM-41; **2)** las esferas sembradas donde la sílice comienza a densificarse; **3)** las esferas sembradas después de 30 minutos de síntesis hidrotérmal, donde el proceso de densificación de la sílice se intensifica, las semillas apenas han evolucionado y apenas se ha producido la disolución de las esferas de sílice; **4)** las esferas huecas de silicalita-1 con un tiempo de síntesis igual o mayor de 2 h, donde ya han crecido los cristales de silicalita-1, y se ha disuelto una gran parte del caparazón de sílice aunque probablemente todavía quede algo de sílice sin convertir que irá disminuyendo al aumentar el tiempo de síntesis; **5)** por último, esferas de silicalita-1 sin la presencia de sílice sin convertir. Como ya se ha comentado las muestras HSS-11 (5,61 SiO₂) y HSS-12 (2 h 175 °C-11 h 90 °C) se asemejan más a la HSS-7 (12 h), mientras que la HSS-10 (90 °C) se asemeja más a la HSS-4 (30 min).

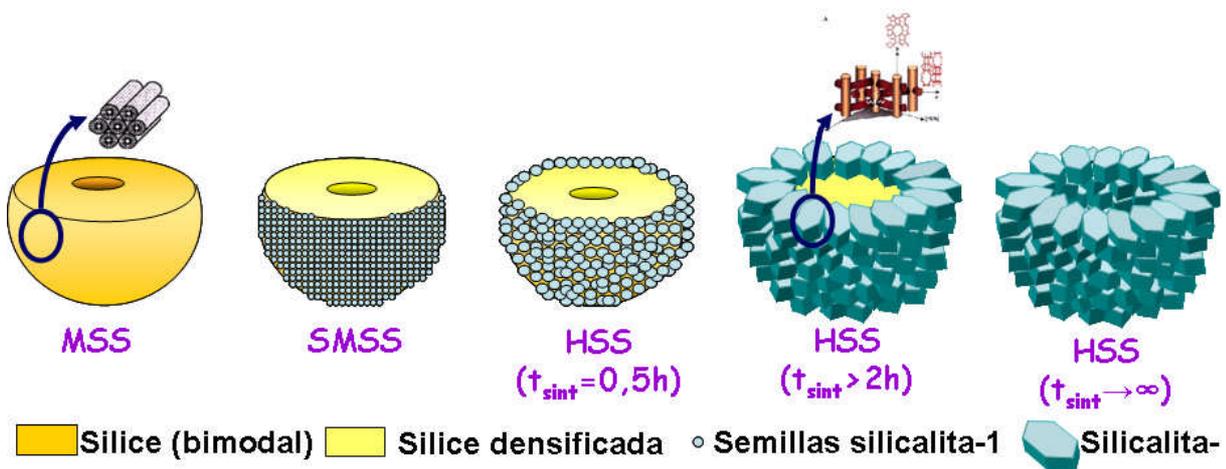


Figura 3-25. Evolución de las esferas de sílice hasta la formación de esferas huecas de silicalita-1.

CONCLUSIONES

4



4. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron esferas huecas de silicalita-1 sin aglomerar y con un pequeño porcentaje de esferas incompletas, para lo cual se probaron diferentes tipos de síntesis. Las esferas sintetizadas se caracterizaron, y además, se estudiaron sus propiedades de adsorción comparándolas con otras muestras (esferas de sílice y cristales de silicalita-1), obteniendo las siguientes conclusiones:

◆ Se prepararon esferas de sílice de manera reproducible mediante el método de Schulz-Ekloff y se estableció la importancia de trabajar en una concentración correcta de agua, acetato y silicato para mantener la forma esférica. Estas esferas se emplearon como plantilla para la síntesis de esferas huecas de silicalita-1.

◆ Las esferas de sílice se anclaron sobre superficies de vidrio, óxido de silicio y acero mediante la técnica de enlace covalente. Para ello, se emplearon dos métodos de contacto: el baño del ultrasonidos, mejor para la superficie de vidrio; y el matraz de tres vías en atmósfera inerte de argón a 110 °C, mejor para el óxido de silicio y acero. Las esferas de sílice también se anclaron sobre un “stent”, mediante el método de contacto basado en el matraz de tres vías, para su futuro uso en aplicaciones médicas.

◆ Para continuar el estudio de posibles aplicaciones médicas, se cargaron con hierro las esferas de sílice para conocer sus propiedades magnéticas. Se comprobó que las esferas de sílice es un material ferromagnético con bajos valores de remanencia y coercitividad con respecto a otros materiales como la MCM-41 o MCM-48.

◆ La etapa de siembra es una etapa fundamental para la formación de esferas huecas de silicalita-1, y en la que conviene: depositar una única capa de semillas de silicalita-1; mantener un pH de 9,5, para asegurar una buena interacción electrostática entre las cargas negativas de las semillas de silicalita-1 y las positivas del PDDA; y, emplear un porcentaje de semillas adecuado (0,25%) puesto que un exceso puede causar el desprendimiento de las semillas de la superficie, y un aumento del crecimiento de cristales en el gel.

◆ El porcentaje de esferas de silicalita-1 incompletas obtenidas mediante síntesis VPT es mayor al obtenido mediante la síntesis hidrotermal en fase líquida (gel tipo B y C). Además los cristales que conforman las esferas están poco evolucionados dejando grandes espacios intercristalinos. Cuanto mayor es el tiempo de síntesis VPT, se obtienen cristales con aristas más definidas, aunque no aumenta el intercrecimiento.

◆ Las esferas de silicalita-1 obtenidas mediante el método basado en el gel tipo B, se encuentran más aglomeradas que las sintetizadas por cualquiera de los otros dos métodos, y poseen un porcentaje mayor de esferas incompletas que la síntesis basada en el gel tipo C.

◆ Con la síntesis basada en el gel de tipo C, se obtienen esferas de silicalita-1 poco aglomeradas, con bajo porcentaje de esferas incompletas y formadas por una capa homogénea de cristales de silicalita-1 con huecos intercristalinos de 2 nm. Para conseguirlo es necesario emplear una concentración óptima de TEOS, puesto que un exceso provoca una gran aglomeración, mientras que un defecto provoca un alto porcentaje de esferas incompletas. Por otra parte hay que trabajar por encima de un cierto tiempo de síntesis (>30 min) o de una cierta temperatura (>90 °C) para consumir la mayor parte de la sílice y obtener una capa homogénea de cristales bien intercrecidos. Un aumento del tiempo de síntesis (24 h) provoca la aparición de cristales de silicalita-1 por fuera de la superficie de las esferas.

◆ Las direcciones “c” y “a” de los cristales de silicalita-1 aumentan con la cantidad de TEOS, con la temperatura y con el tiempo de síntesis. En los dos últimos casos, la velocidad de crecimiento es mayor a lo largo de la dirección “c” que en la de “a”. Además los cristales de silicalita están orientados de tal manera que la dirección “c” es perpendicular a la superficie de las esferas.

◆ Se ha propuesto un mecanismo de formación para las esferas huecas de silicalita-1. Este mecanismo sugiere que durante la etapa de sembrado se produce un fenómeno de reorganización y densificación de la sílice provocando una disminución del área mesoporosa y la coalescencia de los poros. Este fenómeno se intensifica en los 30 primeros minutos de síntesis, donde apenas han evolucionado las semillas y consumido las esferas de sílice. En el periodo entre 0,5-2 h de síntesis se produce la mayor parte de la disolución de la sílice y la aparición del área microporosa. A partir de las 2 h de de síntesis, las esferas tienen área mesoporosa ($\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$) y

microporosa ($\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$) aproximadamente constante y una capa homogénea de esferas de silicalita-1.

♦ Las técnicas de caracterización empleadas parecen indicar la posible presencia de sílice sin convertir a las 6 y 12 h de síntesis (método I y NMR); la existencia de huecos intercristalinos de 2 nm (medidas de adsorción de N_2); y la presencia de grupos de silanoles y defectos en el interior de los cristales (NMR y FTIR) que disminuyen al incrementar el tiempo de síntesis (NMR).

♦ Las esferas de silicalita-1 presentan un comportamiento de adsorción más similar al hidrofóbico de los cristales de silicalita-1, que al hidrofílico mostrado por las esferas de sílice. Mediante el método II y III se observó la mayor capacidad de adsorción de las esferas de silicalita-1 frente a los cristales de silicalita-1, y además como el caparazón de silicalita-1 controla la liberación de adsorbatos de gran tamaño (TPB) desde el interior de la esfera hueca al exterior, aumentando la temperatura de liberación (400- 720 °C) con respecto al de las esferas de sílice (200 -471 °C).

BIBLIOGRAFÍA

5



5. BIBLIOGRAFÍA

1. Pavel, C.C.; Schmidt, W.: "Generation of hierarchical pore systems in the titanosilicate ETS-10 by hydrogen peroxide treatment under microwave irradiation", *Chem. Commun.*, 8, 882-884 (2006).
2. Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L.: "A new family of mesoporous molecular sieve prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843 (1992).
3. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S.: "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, 359, 710-712 (1992).
4. Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J.: "Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas", *Chem. Mater.*, 8, 1682-1701 (1996).
5. Brinker, C.J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H.: "Evaporation-induced self-assembly nanostructures made easy", *Adv. Mater.*, 11, 579-585 (1999).
6. Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.: "Effects of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications", *Chem. Mater.*, 6, 2317-2326 (1994).
7. Chen, C.Y.; Burkett, S.L.; Li, H.X.; Davids, M.E.: "Studies on mesoporous materials II: Synthesis and characterization of MCM-41", *Micropor. Mater.*, 2, 27-34 (1993).
8. Corma, A.: "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419 (1997).
9. Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolose, R.S.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chemlka, B.F.: "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures", *Science*, 261, 1299-1303 (1993).
10. Chenite, A.; Le Page, Y.; Safari, A.: "Direct TEM imaging of tubular in calcined MCM-41 type mesoporous materials", *Chem. Mater.*, 7, 1015-1019 (1995).
11. Cheng, C.F.; Luan, Z.; Klinowski, J.: "The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41", *Langmuir*, 11, 2815-2819 (1995).
12. Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L.M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S.A.; Zasadzinski, J.A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G.D.; Chemlka, B.F.: "Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies", *Science*, 267, 1138-1143 (1995).
13. Steel, A.; Carr, S.W.; Anderson, M.W.: "N-14 NMR study of surfactant mesophase in the synthesis of mesoporous silicates", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 1571-1572 (1994).
14. Matsumoto, A.; Chen, H.; Tsutsumi, K.; Grün, M.; Uger, K.: "Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminium and its characterization", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32, 55-62 (1999).
15. Landmesser, H.; Kosslick, H.; Storek, W.; Fricke, R.: "Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates", *Solid State Ionics*, 101-103, 271-277 (1997).

16. Jentys, A.; Kleestorfer, K.; Vinek, H.: "Concentration of surface hydroxyl groups on MCM-41", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 321-328 (1999).
17. Hunger, M.; Schenk, U.; Breuninger, M.; Gläser, R.; Weitkamp, J.: "Characterization of the acid sites in MCM-41-type materials by spectroscopic and catalytic techniques", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 261-271 (1999).
18. Kim, J.M.; Kwak, J.H.; Jun, S.; Ryoo, R.: "Ion exchange and thermal stability of MCM-41", *J. Phys. Chem.*, 99, 16742-16747 (1999).
19. Alba, M.D.; Luan, Z.; Klimowski, J.: "Titanosilicate mesoporous molecular size MCM-41: synthesis and characterization", *J. Phys. Chem.*, 100, 2178-2182 (1996).
20. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M.T.; Perez-Pariente, J.: "Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures", *J. Catal.*, 156, 65-74 (1995).
21. Ahn, W.S.; Lee, D.H.; Kim, T.J.; Kim, J.H.; Seo, G.; Ryoo, R.: "Post-synthetic preparations of titanium containing mesopore molecular sieves", *Appl. Catal. A-Gen.*, 181, 39-49 (1999).
22. Rhee, C.H.; Lee, J.S.: "Preparation and characterization of titanium-substituted MCM-41", *Catal. Today*, 38, 213-219 (1997).
23. Hsieh, Y.P.; Chen, J.W.; Liang, C.T.; Chen, Y.F.; Wang, A.Q.; Mou, C.Y.: "Influence of the incorporation of metals on the optical properties of MCM-41", *J. Lumin.*, 128, 553-558 (2008).
24. Jang, J.H.; Lee, S.C.; Kim, D.J.; Kang, M.; Choung, S.J.: "Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NO_x", *Appl. Catal. A-Gen.*, 286, 36-43 (2005).
25. Hartmann, M.; Racouchot, S.; Bischof, C.: "Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption", *Micropor. Mater.*, 27, 309-320 (1999).
26. Felipe-Diaz, J.; Balkus, K.J.; Bedioui, F.; Kurshev, V.; Kevan, L.: "Synthesis and characterization of cobalt-complex functionalized MCM-41", *Chem. Mater.*, 9, 61-67 (1997).
27. Tuel, A.; Gontier, S.: "Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas obtained by a neutral templating route", *Chem. Mater.*, 8, 114-122 (1996).
28. Kilos, B.; Volta, J.C.; Decyk, P.; Ziolk, M.: "Synthesis and characterisation of multi-element (Nb, V, Mo) MCM-41 sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154, 848-855 (2004).
29. Zhao, X.S.; Lu, G.Q.: "Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study", *J. Phys. Chem. B*, 102, 1556-1561 (1998).
30. Jaroniec, C.P.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayary, A.: "Tailoring surface and structural properties MCM-41 silicas by bonding organosilanes", *J. Phys. Chem. B*, 102, 5503-5510 (1998).
31. Ulagappan, N.; Rao, C.N.R.: "Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 24, 2759-2760 (1996).
32. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayar, A.: "New insights into one-size expansion of mesoporous silicates using long-chain amines", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-38, 545-553 (2000).

33. Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M.T.; Perez-Pariente, J.; Rey, F.: "Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics", *Chem. Mater.*, 9, 2123-2126 (1997).
34. Testa, F.; Chen, J.D; Cambon, H.; Galarneau, A.: "Textural control of micelle-templated mesoporous silicates: the effects of co-surfactants and alkalinity", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28, 437-446 (1999).
35. Romero, A.A.; Alba, M.D.; Klinowski, J.: "Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48", *J. Phys. Chem. B*, 102, 123-128 (1998).
36. Zhang, W.; Pinnavaia, T.J.: "Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves", *Catal. Lett.*, 38, 261-265 (1996).
37. Oye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M.: "Synthesis and characterization of siliceous and aluminium-containing mesoporous materials from different surfactant solutions", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 171-180 (1999).
38. Morey, M.; Davidson, A.; Stucky, G.: "A new step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials: preparation and characterization of Ti-MCM-48", *Micropor. Mater.*, 6, 99-104 (1996).
39. Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K.K.: "Novel synthesis of spherical MCM-48", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 201-206 (1999).
40. Kawi, S.; Te, M.: "MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation", *Catal. Today*, 44, 101-109 (1998).
41. Chatterfee, M.; Iwasaki, T.; Onodera, Y.; Nagase, T.: "Synthesis of nanosized platinum cluster in cubic mesoporous material via a direct introduction method", *Catal. Lett.*, 61, 199-202 (1999).
42. Kosslick, H.; Lischke, G.; Landmesser, H.; Parlitz, B.; Storek, W.; Fricke, R.: "Acidity and catalytic behavior of substituted MCM-48", *J. Catal.*, 176, 102-114 (1998).
43. Huo, Q.; Margolese D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D.: "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays", *Chem. Mater.*, 6, 1176-1191 (1994).
44. García-Bennett, A.E.; Terasaki, O.; Che, S.; Tatsumi, T.: "Structural investigations of AMS-n mesoporous materials by transmission electron microscopy", *Chem. Mater.*, 16, 813-821 (2004).
45. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D.: "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mater.*, 8, 1147-1160 (1996).
46. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gler, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schüth, F.; Stucky, G.D.: "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials", *Nature*, 368, 317-321 (1994).
47. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J.: "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves", *Science*, 267, 865-867 (1995).
48. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrick, G.H.; Chmelka B.F.; Stucky, G.D.: "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores", *Science*, 279, 548-552 (1998).

49. Morey, M.S.; Brien, S.O.; Schwarz, S.; Stucky, G.D.: "Hydrothermal and postsynthesis surface modification of cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium", *Chem. Mater.*, 12, 898-911 (2000).
50. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J.: "Templating of mesoporous molecular sieves by non-ionic polyethylene oxide surfactants", *Science*, 269, 1242-1244 (1995).
51. Antonelli, D.M.; Nakahira, A.; Ying, J.Y.: "Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves", *Inorg. Chem.*, 35, 3126-3136 (1996).
52. Mou, C.Y.; Lin, H.P.: "Control of morphology in synthesizing mesoporous silica", *Pure Appl. Chem.*, 72, 137-146 (2000).
53. Tendeloo, G.; Lebedev, O.I.; Collart, O.; Cool, P.; Vansant, E.F.: "Structure of nanoscale mesoporous silica spheres", *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 3037-3046 (2003).
54. Lebedev, O.I.; Tendeloo, G.; Collart, O.; Cool, P.; Vansant, E.F.: "Structure and microstructure of nanoscale mesoporous silica spheres", *Solid State Sci.*, 6, 489-498 (2004).
55. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G.A.: "Morphogenesis of shapes and surface pattern in mesoporous silica", *Nature*, 386, 692-695 (1997).
56. Ozin, G.A.; Yang, H.; Sokolov, I.; Coombs, N.: "Shell mimetics", *Adv. Mater.*, 9, 662-667 (1997).
57. Huo, Q.; Zhao, D.; Feng, J.; Weston, K.; Buratto, S.K.; Stucky, G.D.; Schachat, S.; Schüth, F.: "Room temperature growth of mesoporous silica fibers: A new high-surface-area optical waveguide", *Adv. Mater.*, 9, 974-978 (1997).
58. Schacht, S.; Huo, Q.; Voigt-Martin, I.G.; Stucky, G.D.; Schüth, F.: "Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures", *Science*, 273, 768-771 (1998).
59. Huo, Q.; Feng, J.; Schüth, F.; Stucky, G.D.: "Preparation of hard mesoporous silica spheres", *Chem. Mater.*, 9, 14-17 (1997).
60. Grün, M.; Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.: "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 207-216 (1999).
61. Liu, S.; Lu, L.; Yang, Z.; Cool, P.; Vasant, E.F.: "Further investigation on the modified Stöber method for spherical MCM-41", *Mater. Chem. Phys.*, 97, 203-208 (2006).
62. Kosuge, K.; Kikukawa, N.; Tekemori, M.: "One-step preparation of porous silica spheres from sodium silicate using triblock copolymer templating", *Chem. Mater.*, 16, 4181-4186 (2004).
63. Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Wu, Y.; Liu, O.; Cheng, H.: "Large-pore mesoporous silica spheres: Synthesis and application in HPLC", *Colloids Surfaces A.*, 229, 1-8 (2003).
64. Sun, Q.; Magusin, P.C.M.M.; Mezari, B.; Panine, P.; Van Santen, R.A.; Sommerdijk, N.A.J.M.: "The formation of gigantic hollow silica spheres from and EO76-PO29-EO76/butanol/etanol/H₂O quaternary system", *J. Mater. Chem.*, 15, 256-259 (2005).
65. Buchel, G.; Grün, M.; Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.: "Tailored synthesis of nanostructured silicas control of particle morphology, particle size and pore size", *Supramol. Sci.*, 5, 253-259 (1998).

66. Hah, H.J.; Kim, J.S.; Jeon, B.J.; Koo, S.M.; Lee, Y.E.: "Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates", *Chem. Commun.*, 1712-1713 (2003).
67. Kosuge, K.; Singh, P.S.: "Mesoporous silica spheres via 1-alkylamine templating route", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 139-145 (2001).
68. Qi, L.: "Micrometer-sized microporous silica spheres templated by a double-hydrophilic block copolymer", *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 2153-2156 (2001).
69. Zhang, Y.B.; Clain, X.F.; Li, Z.K.; Yin, J.; Zhu, Z.K.: "Synthesis of novel mesoporous silica spheres with starburst pore canal structure", *J. Solid State Chem.*, 177, 844-848 (2004).
70. Pauwels, B.; Tendeloo, G.V.; Thoelen, C.; Rhijn, W.V.; Jacobs, P.A.: "Structure determination of spherical MCM-41 particles", *Adv. Mater.*, 13, 1317- 1320 (2001).
71. Schulz-Ekloff, G.; Rathousky, J.; Zukal, A.: "Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology", *Int. J. Inorg. Mater.*, 1, 97-102 (1999).
72. Yamamoto, M.; Akimoto, Y.; Kazuhisa, Y.: "Direct synthesis of amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and their catalytic activity for nitroaldol condensation", *J. Mol. Catal A-Chem.*, 280, 224-232 (2008).
73. Suzuki, T.M.; Nakamura, T.; Sudo, E.; Akimoto, Y.; Yano, K.: "Synthesis and catalytic properties of sulfonic acid-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 111, 350-358 (2008).
74. Gibson, G.T.T.; Koerner, T.B.; Xie, R.; Shah, K.; Korompay, N.; Oleschuk, R.D.: "Entrapment of functionalized silica microspheres with photo-initiated acrylate-based polymers", *J. Colloid Inter. Sci.*, 320, 82-90 (2008).
75. Oberg, K.I.; Hodyss, R.; Beauchamp, L.: "Simple optical sensor for amine vapors based on dyed silica microspheres", *Sensor Actuat B-Chem*, 115, 79-85 (2006).
76. Miyao, T.; Minishima, K.; Kurokawa, Y.; Shinohara, K.; Shen, W.; Naito, S.: "Marked capability for hydrogen occlusion of hollow silica nanospheres containing group 8-10 metal cluster", *Catal. Today*, 132, 132-137 (2008).
77. Kang, S.Z.; Cui, Z.; Xu, Z.; Mu, J.: "Thermostability of photoluminescence of CdS nanoparticles loaded on silica spheres", *Colloids Surface A*, 315, 44-46 (2008).
78. Wang, P.; Zhu, Y.; Yang, X.; Li, C.; Du, H.L.: "Synthesis of CdS nanoparticles into pores of microporous silica microspheres", *Acta Mater.*, 56, 1140-1150 (2008).
79. Tang, S.; Tang, Y.; Zhu, S.; Lu, H.; Meng, H.: "Synthesis and characterization of silica-silver-core shell composite particles with uniform thin silver layers", *J. Solid State Chem.*, 180, 2871-2876 (2007).
80. Ye, X.; Zhou, Y.; Chen, J.; Sun, Y.: "Deposition of silver nanoparticles on silica spheres via ultrasound irradiation", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6246-6247 (2007).
81. Wang, J.X.; Wen, L.X.; Wang, Z.H.; Chen, J.F.: "Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects", *Mater. Chem. Phys.*, 96, 90-97 (2006).
82. Wilhem, P.; Stephan, D.: "Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nanospheres", *J. Photoch. Photobio. A*, 185, 19-25 (2007).

83. Gürboga, G.; Tel, H.: "Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption", *J. Hazard. Mater.*, 120, 135-142 (2005).
84. Wang, C.C.; Chen, I.H.; Lin, C.R.: "Preparation and characterization of hollow magnetic silica (CoFe₂O₄-SiO₂) microspheres", *J. Magn. Magn. Mater.*, 304, 451-453 (2006).
85. Ocaña, M.; Andrés-Vergés, M.; Pozas, R.; Serna, C.J.: "Spherical iron/silica nanocomposites from core-shell particles", *J. Colloid Interf. Sci.*, 294, 355-361 (2006).
86. Manzano, M.; Aina, V.; Areán, C.O.; Balas, F.; Cauda, V.; Colilla, M.; Delgado, M.R.; Vallet-Regi, M.: "Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization", *Chem. Eng. J.*, 137, 30-37 (2008).
87. Yagüe, C.; Moros, M.; Grazú, V.; Arruebo, M.; Santamaría, J.: "Synthesis and stealthing study of bare and PEGylated silica micro- and nanoparticles as potential drug-delivery vectors", *Chem. Eng. J.*, 137, 45-53 (2008).
88. Li, X.; Zhang, L.; Dong, X.; Liang, J.; Shi, J.: "Preparation of mesoporous calcium doped silica spheres with narrow size dispersion and their drug loading and degradation behavior", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 102, 151-158 (2007).
89. Zhu, Y.; Shi, J.: "A mesoporous core-shell structure for pH controlled storage and release of water-soluble drug", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 243-249 (2007).
90. Oh, C.; Lee, J.H.; Lee, Y.G.; Lee, Y.H.; Kim, J.W.; Kang, H.H.; Oh, S.G.: "New approach to the immobilization of glucose oxidase on non-porous silica microspheres functionalized by (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS)", *Colloid Surf. B*, 53, 225-232 (2006).
91. Ruiz-Hernandez, E.; Lopez-Noriega, A.; Arcos, D.; Vallet-Regi, M.: "Mesoporous magnetic microspheres for drug targeting", *Solid State Sci.*, 10, 421-426 (2008).
92. Sadasivan, S.; Sukhorukov, G.B.: "Fabrication of hollow multifunctional spheres containing MCM-41 nanoparticles and magnetite nanoparticles using layer-by-layer method", *J. Colloid Interf. Sci.*, 304, 437-441 (2006).
93. Wu, S.; Ding, Y.; Zhang, X.; Tang, H.: "Synthesis and characterization of carbon thin wires linked carbon hollow spheres encapsulating Ag nanoparticles", *Mater. Lett.*, 62, 3301-3304 (2008).
94. Hu, F.P.; Wang, Z.; Li, Y.; Zhang, X.; Shen, P.K.: "Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultrahigh surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells", *J. Power Sources*, 177, 61-66 (2008).
95. Yang, L.; Ge, X.; Wang, M.; Song, L.; He, X.: "Preparation of polystyrene-encapsulated silver hollow spheres via self-assembly of latex particles at the emulsion droplet interface", *Mater. Lett.*, 62, 429-431 (2008).
96. Zhang, Y.; Shi, E.W.; Chen, Z.Z.: "Synthesis and magnetic properties of Mn-doped ZnO hollow nanospheres", *J. Cryst. Growth*, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.02.001.
97. Chen, I.H.; C.C. Wang; Chen, C.Y.: "Synthesis of mono-disperse hollow nickel spheres with a double shell structure using poly (methyl methacrylate) as a template", *Scripta Mater.*, 58, 37-40 (2008).
98. Liu, R.; Li, Y.; Zhao, H.; Zhao, F.; Hu, Y.: "Synthesis and characterization of Al₂O₃ hollow spheres", *Mater. Lett.*, 62, 2593-2595 (2008).

99. Chien, C.H.; Sheng, P.S.; Wang, C.H.; Huang, C.H.; Lin, H.K.; Lee, C.Y.; Chiu, H.T.: "Synthesis of carbon hollow spheres and particle from CCl_4 and MO", *Mater. Lett.*, 62, 1176-1178 (2008).
100. Li, G.C.; Zhang, Z.K.: "Synthesis of submicrometer-sized hollow titania spheres with controllable shells", *Mater. Lett.*, 58, 2768-2771 (2004).
101. Kim, H.R.; Eom, Y.; Lee, T.G.; Shul, Y.G.: "Preparation and photocatalytic properties of Cr/Ti hollow spheres", *Mater. Chem. Phys.*, 108, 154-159 (2008).
102. Eiden, S.; Maret, G.: "Preparation of hollow sphere of rutile", *J. Colloid Interf. Sci.*, 250, 281-284 (2002).
103. Zhang, Y.; Wang, S.; Qian, Y.; Zhang, Z.: "Complexing-reagent assisted synthesis of hollow CuO microscope", *Solid State Sci.*, 8, 462-466 (2006).
104. Zhao, W.; Liu, Y.; Li, H.; Zhang, X.: "Preparation and characterization of hollow CO_3O_4 spheres", *Mater. Lett.*, 62, 772-774 (2008).
105. Zhang, Y.; Zhang, W.; Zheng, H.: "Fabrication and photoluminescence properties of ZnO: Zn hollow", *Scripta Mater.*, 57, 313-316 (2007).
106. Valtchev, V.; Mintova, S.: "Layer-by-layer preparation of zeolite coatings nanosized crystals", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43, 41-49 (2000).
107. Dong, A.; Wang, Y.; Wang, D.; Yang, W.; Zhang, Y.; Ren, N.; Gao, Z.; Tang Y.: "Fabrication of hollow zeolite microcapsule with tailored shapes and functionalized interiors", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 64, 69-81 (2003).
108. Valtchev, V.: "Silicalite-1 hollow spheres and bodies with a regular system of macrocavities", *Chem. Mater.*, 14, 4371-4377 (2002).
109. Dong, A.; Wang, Y.; Tang, Y.; Wang, D.; Ren, N.; Zhang, Y.; Gao, Z.: "Hydrothermal conversion of solid silica beads to hollow silicalite-1 sphere", *Chem. Lett.*, 32, 790-792 (2003).
110. Wang, X.D.; Yang, W.L.; Tang, Y.; Wang, Y.J.; Fu, S.K.; Gao, L.: "Fabrication of hollow zeolite spheres", *Chem. Commun.*, 2161-2162 (2000).
111. Yang, W.; Wang, X.; Tang, Y.; Wang, Y.; Ke, S.; Fu, S.: "Layer-by-layer assembly of nanozeolite based on polymeric microspheres: zeolite coated sphere and hollow zeolite sphere", *J. Macromol. Sci. Pure*, 39, 509-526 (2002).
112. Cheng, J.; Pei, S.; Yue, B.; Qian, L.; He, C.; Zhou, Y.; H. He: "Synthesis and characterization of hollow zeolite microspheres with a mesoporous shell by O/W/O emulsion and vapour-phase transport method", *Micropor. Mesopor. Mater.*, Doi: 10.1016/j.micromeso.2008.02.009.
113. Xiong, C.; Coutinho, D.; Balkus, K.J.: "Fabrication of hollow spheres composed of nanosized ZSM-5 crystals via laser ablation", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 86, 14–22 (2005).
114. Jiang, J.; Yao, J.; Zeng, C.; Zhang, L.; Xu, N.: "Preparation of magnetic hollow ZSM-5/Ni composites spheres", *Micropor. Mesopor. Mater.*, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.10.022.
115. Tosheva, L.; Valtchev, V.; Sterte, J.: "Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36, 621-629 (2000).

116. Tosheva, L.; Mihailova, B.; Valtchev V.; Sterte, J.: "Zeolite beta spheres", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 31-37 (2001).
117. Naik, S.P.; Chiang, A.S.T.; Thompson, R.W.; Huang, F.C.: "Formation of silicalite-1 hollow spheres by the self-assembly of nanocrystals", *Chem. Mater.*, 15, 787-792 (2003).
118. Pavelic, K.; Mirko, H.: en: Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K. (Eds.), *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, New Cork, 1141 (2003).
119. Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, B.R.A.: "Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 51, 91-138 (2002).
120. Bowen, T.C.; Noble, R.D.; Falconer, J.L.: "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, 245, 1-33 (2004).
121. Lai, Z.; Bonilla, G.; Diaz, I.; Nery, J.G.; Sujaoti, K.; Amat, M.A.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Thompson, R.W.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D.G.: "Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation", *Science*, 300, 456-460 (2003).
122. Mintova, S.; Mo, S.; Bein, T.: "Humidity sensing with ultrathin LTA-type molecular sieve films grown on piezoelectric devices", *Chem. Mater.*, 13, 901-905 (2001).
123. Vilaseca, M.; Coronas, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J.R.; Santamaría, J.: "Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors", *Catal. Today*, 82, 179-185 (2003).
124. Lai, S.M.; Ng, C.P.; Martin-Aranda, R.; Yeung, K.L.: "Knoevenagel condensation reaction in zeolite membrane microreactor", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 66, 239-252 (2003).
125. Flanigen, E.M.; Patton, R.L.: "Silica polymorph and process for preparing same", Pat. US4073865 (1978).
126. Olson, D.H.; Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Meier, W.M.: "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5", *J. Phys. Chem.*, 85, 2238-2243 (1981).
127. Van Koningsveld, H.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H.: "The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of assynthesized ZSM-5", *Zeolites*, 10, 235-242 (1994).
128. Mentzen, B.F.; Letoffe, J.M.; Claudy, P.: "Enthalpy change and temperature of the reversible monoclinic-orthorhombic phase transition in MFI type zeolitic materials", *Thermochim. Acta*, 288, 1-7 (1996).
129. Marra, G.L.; Tozzola, G.; Leofanti, G.; Padovan, M.; Petrini, G.; Genoni, F.; Venturelli, B.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.: "Orthorhombic and monoclinic silicalite structure morphology, vibrational properties and crystal defects", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 559-566 (1994).
130. Artioli, G.; Lamberti, C.; Marra, G.L.: "Neutron powder diffraction study of orthorhombic and monoclinic defective silicalite", *Acta Crystallogr. B*, 56, 2-10 (2000).
131. Database of zeolite structures (www.iza-structure.org)
132. Snyder, M.A.; Tsapatsis, M.: "Hierarchical nanomanufacturing: from shaped zeolite nanoparticles to high performance separation membranes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46, 7560-7573 (2007).

133. Bonilla, G.; Díaz, I.; Tsapatsis, M.; Jeong, H.-K.; Lee, Y.; Vlachos, D.G.: "Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents", *Chem. Mater.*, 16, 5697-5705 (2004).
134. Tsapatsis, M.; Xomeritakis, G.; Hillhouse, H.W.; Nikolakis, V.; Bonilla, G.; Lai, Z.: "Zeolite membranes", *Cattech*, 3, 148-163 (2000).
135. Caro, J.; Noack, M.; Richter-Mendau, J.; Marlow, F.; Petersohn, D.; Griepentrog, M.; Kornatowski, J.: "Selective sorption uptake kinetics of n-hexane on ZSM-5 - A new method for measuring anisotropic diffusivities", *J. Phys. Chem.*, 97, 13685-13690 (1993).
136. Flanigen, E.M.; Bennett, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M. Smith, J.V.: "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular-sieve", *Nature*, 271, 512-516 (1978).
137. Bernal, M.P.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J.: "Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI type zeolite membranes", *AIChE J.*, 50, 127-135 (2004).
138. Keizer, K.; Burggraaf, A.J.; Vroon, Z.A.E.P.; Verweij, H.: "Two component permeation through thin zeolite MFI membranes", *J. Membr. Sci.*, 147, 159-172, (1998).
139. Vroon, Z.A.E.P.; Keizer, K.; Gilde, M.J.; Verweij, H.; Burggraaf, A.J.: "Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes", *J. Membr. Sci.*, 113, 293-300 (1996).
140. Xomeritakis, G.; Nair, S.; Tsapatsis, M.: "Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, 61-73 (2000).
141. Lovallo, M.C.; Gouzinis, A.; Tsapatsis, M.: "Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth", *AIChE J.*, 44, 1903-1913 (1998).
142. Arruebo, M.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J.: "Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite-1 membranes", *Sep. Pur. Tech.*, 25, 275-286 (2001).
143. Tuan, V.A.; Li, S.; Falconer, J.L.; Noble, R.D.: "Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, 196, 111-123 (2002).
144. Liu, Q.; Noble, R.D.; Falconer, J.L.; Funke, H.H.: "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, 117, 163-174 (1996).
145. Sano, T.; Yanagishita, H.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Haraya, K.: "Separation of ethanol-water mixture by silicalite membrane on pervaporation", *J. Membr. Sci.*, 95, 221-228 (1994).
146. Kong, C.; Lu, J.; Yang, J.; Wang, J.: "Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a zeolite silicalite-1 membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, 306, 29-35 (2007).
147. Kumar, M.S.; Ramirez, J.P.; Debbagh, M.N.; Smarsly, B.; Bentrup, U.; Brückner, A.: "Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution", *Appl. Catal. B- Environ.*, 62, 244-254 (2006).
148. Sooknoi, T.; Chitranuwatkul, V.: "Ammoximation of cyclohexanone in acetic acid using titanium silicalite-1 catalyst: Activity and reaction pathway", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 236, 220-226 (2005).
149. Khalil, M.W.; Rahim, M.A.A.; Zimmer, A.; Hassan, H.B.; Hameed, R.M.A.: "Nickel impregnated silicalite-1 as an electro-catalyst for methanol oxidation", *J. Power Sources*, 144, 35-41 (2005).

150. Masteri-Farahani, M.; Farzaneh, F.; Ghandi, M.: "Molybdenum incorporated silicalite as catalyst for epoxidation of olefins", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 192, 103-111 (2003).
151. Baur, R.; Krishna, R.: "A moving bed reactor concept for alkane isomerization", *Chem. Eng. J.*, 109, 107-113 (2005).
152. Yuranov, I.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.: "Zeolite/sintered metal fibers composites as effective structured catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.*, 281, 55-60 (2005).
153. Sarioglan, A.; Erdem-Senatarlar, A.; Tunc-Savasci, O.: "The effect of dealumination on the apparent and actual rates of aromatization of methane over MFI-supported molybdenum catalysts", *J. Catal.*, 226, 210-214 (2004).
154. Bernal, M.P.; Xoreritakis, G.; Tsapatsis, M.: "Tubular MFI zeolite membrane made by secondary (seeded) growth", *Catal. Today*, 67, 101-107 (2001).
155. Gacía-Martínez, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Lin, Y.S.: "Synthesis and characterization of MFI-type zeolites supported on carbon materials", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 42, 255-268 (2001).
156. Ulla, M.A.; Mallada, R.; Coronas, J.; Gutierrez, L.; Miró, E.; Santamaría, J.: "Synthesis and characterization of ZSM-5 coatings onto cordierite honeycomb supports", *Appl. Catal. A-Gen.*, 253, 257-269 (2003).
157. Cundy, C.S.; Cox, P.A.: "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 82, 1-78 (2005).
158. Thompson, R.W.; Dyer, A.: "A modified population balance model for hydrothermal molecular-sieve zeolite synthesis", *Zeolites*, 5, 292-301 (1985).
159. Rathousky, J.; Zukalova, M.; Zukal, A.; Had, J.: "Homogeneous precipitation of siliceous MCM-41 and bimodal silica", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 63, 1893-1906 (1998).
160. Lin, H.P.; Mou, C.Y.: "Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica", *Acc. Chem. Res.* 35, 927-935 (2002).
161. Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Möhwald, H.: "Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids", *Macromolecules*, 32, 2317-2328 (1999).
162. Gao, C.; Leporatti, S.; Donath, E.; Möhwald, H.: "Surface texture of Poly(styrenesulfonate sodium salt) and Poly (diallyldimethylammonium chloride) micron-sized multilayer capsules: a scanning force and confocal microscopy study", *J. Phys. Chem. B*, 104, 7144-7149 (2000).
163. McAloney, R.A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M.C.: "Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte film morphology", *Langmuir*, 17, 6655-6663 (2001).
164. Caruso, F.; Möhwald, H.: "Preparation and characterization of ordered nanoparticle and polymer composite multilayers on colloids", *Langmuir*, 15, 8276-8281 (1999).
165. Mintova, S.; Bein, T.: "Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites", *Adv. Mater.* 13, 1880-1883 (2001).

- 166.** Dong, A.; Ren, N.; Yang, W.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, D.; Hu, J.; Gao, Z.; Tang, Y.: "Preparation of hollow zeolite spheres and three-dimensionally ordered macroporous zeolite monoliths with functionalized interiors", *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 943-948, (2003).
- 167.** Iwasaki, A.; Hirata, M.; Kudo, I.; Sano, T.; Sugawara, S.; Ito, M.; Watanabe, M.: "In-situ measurement of crystal-growth rate of zeolite", *Zeolites*, **15**, 308-314 (1995).
- 168.** Watson, J.N.; Iton, L.E.; Keir, R.I.; Thomas, J.C.; Dowling, T.L.; White, J.W.: "TPA-silicalite crystallization from homogeneous solution: kinetics and mechanism of nucleation and growth", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10094-10104 (1997).
- 169.** Feoktistova, N.N.; Zhdanov, S.P.: "On the kinetics of crystallization of silicalite-1", *Zeolites*, **9**, 136-139 (1989).
- 170.** Cundy, C.S.; Lowe, B.M.; Sinclair, D.M.: "Crystallization of zeolitic molecular-sieves- Direct measurements of the growth-behavior of single-crystals as a function of synthesis conditions", *Faraday Discuss.*, **95**, 235-252 (1993).
- 171.** Sano, T.; Sugawara, S.; Kawakami, Y.; Iwasaki, A.; Hirata, M.; Kudo, I.; Ito, M.; Watanabe, M.: "In-situ observation of crystal-growth of silicalite under hydrothermal synthesis condition", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 187-194 (1994).
- 172.** Iwasaki, A.; Hirata, M.; Kudo, I.; Sano, T.: "Behavior of the (010) face of silicalite crystal", *Zeolites*, **16**, 35-41 (1996).
- 173.** Subotic, B.; Bronic, J.: "Theoretical and practical aspects of zeolite crystal growth", *Handbook of zeolite science and technology*, Ed. Auerbach, S.M.; Carrado, K.A. y Dutta, P.K., 129-203, (2003).
- 174.** Li, Q.; Mihailova, B.; Creaser, D.; Sterte, J.: "Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1". *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43**, 51-59 (2001).
- 175.** Cizmek, A.; Boris, Subotica, B.; Kralj, V.; Babic-Ivancic, Tonejc, A.: "The influence of gel properties on the thickness of crystallization and particulate properties of MFI-types zeolites I. The influence of time and temperature of the ageing on the particle properties of silicalite-1 microcrystals", *Micropor. Mater.*, **12**, 267-280 (1997).
- 176.** Di Renzo, F.: "Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size", *Catal Today*, **41**, 37-40 (1998).
- 177.** Hou, L.Y.; Thompson, R.W.: "Stability and growth of silicalite seeds- an observation of initial breeding", *Zeolites*, **9**, 526-530 (1989).
- 178.** Tsokanis, E.A.; Thompson, R.W.: "Further investigations of nucleation by initial breeding in the Al-free NH₄-ZSM-5 system", *Zeolites*, **12**, 369-373 (1992).
- 179.** Flanigen, E.M.; Bennett, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.V.: "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular-sieve", *Nature*, **271**, 512-516 (1978).
- 180.** Twomey, T.A.M.; Mackay, M.; Kuipers, H.P.C.E.; Thompson, R.W.: "In-situ observation of silicalite nucleation and growth- A light-scattering study", *Zeolites*, **14**, 162-168 (1994).
- 181.** Persson, A.E.; Schoeman, B.J.; Sterte, J.; Ottesstedt, J.E.: "The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1", *Zeolites*, **14**, 557-567 (1994).

182. Tsay, C.S.; Chiang, A.S.T.: "The synthesis of colloidal zeolite TPA-silicalite-1", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 26, 89-99 (1998).
183. Towmey, T.A.M.; Mackay, M.; Kuipers, H.P.C.E.; Thompson, R.W.: "In-situ observations of silicalite nucleation and growth- A light-scattering study", *Zeolites*, 14, 162-168 (1994).
184. Van der Pol, A.J.H.P.; Van Hooff, J.H.C.: "Parameters affecting the synthesis of titanium silicalite-1", *Appl. Catal. A-Gen.*, 92, 93-111 (1992).
185. Persson, A.E.; Schoeman, B.J.; Sterte, J.; Otterstedt, J.E.: "Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA) ZSM-5 crystals", *Zeolites*, 15, 611-619 (1995).
186. Hayhurst, D.T.; Nastro, A.; Aiello, R.; Crea, F.; Giordano, G.: "Effect of hydroxide on growth-rate and morphology in silicalite synthesis", *Zeolites*, 8, 416-422 (1988).
187. Nair, S.; Chowdhuri, Z.; Peral, I.; Neumann, D.; Dickinson, L.C.; Tomsett, G.; Jeong, H.K.; Tsapatsis, M.: "Translational dynamics of water in a nanoporous layered silicalite", *Phys. Rev. B*, 71, 104301_1-104301_8 (2005).
188. Arruebo, M.; Galán, M.; Navascués, N.; Téllez, C.; Marquina, C.; Ibarra, M.R.; Santamaria, J.: "Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application", *Chem. Mater.*, 18, 1911-1919 (2006).
189. Trong On, D.; Zaidi, S.M.J.; Kaliaguine, S.: "Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapour treatment and mesoporous materials", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 22, 211-224 (1998).
190. Zhuang, J.; Yan, Z.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Mueller, U.: "NMR study on the acidity of TS-1 zeolite", *Catal. Lett.*, 83, 87-91 (2002).
191. Chen, X.; Yan, W.; Shen, W.; Yu, J.; Cao, X.; Xu, R.: "Morphology control of self-stacked silicalite-1 crystals using microwave-assisted solvothermal synthesis", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 104, 296-304 (2007).
192. Kragten, D.; Fedeyko, J. M.; Sawant, K.R.; Rimer, J.D.; Vlachos, D.G.; Lobo, R.F.; Tsapatsis, M.: "Structure of the silica phase extracted from silica/(TPAOH)OH solutions containing nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, 107, 10006-10016 (2003).
193. Dong, J.; Zou, J.; Long, Y.: "Synthesis and characterization of colloidal TBA-silicalite-2", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57, 9-19 (2003).
194. Bell, A.T.: "NMR applied to zeolite synthesis", *Colloid Surf. A*, 158, 221-234 (1999).
195. Li, C.; Wu, en: Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K. (Eds): "Handbook of zeolite science and technology", Marcel Dekker, New York, 2003, p. 423.
196. Naik, S.P.; Chiang, A.S.T.; Thomson, R.W.; Huang, F.C.; Kao H.M.: "Mesoporous silica with short-range MFI structure", *Micropor. Mesopor. Mater.* 60, 213-224 (2003).
197. Li, J.; Miao, X.; Hao, Y.; Zhao, J.; Sun, X.; Wang, L.: "Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI)", *J. Colloid. Interf. Sci.*, 318, 309-314 (2008).
198. On, D.T.; Nguyen, S.V.; Hulea, V.; Dumitriu, E.; Kaliaguine, S.: "Mono and bifunctional MFI, BEA and MCM-41 titanium molecular sieves. Part 1. Synthesis and characterization", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57, 169-180 (2003).

199. Sever, R.R.; Alcalá, R.; Dumester, J.A.; Root, T.W.: "Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 66, 53-57 (2003).
200. Tao, W.; Mao, D.; Xia, J.; Chen, Q.; Hu, Y.: "A novel modification for silicalite-1 with high stability and selectivity in vapor phase Beckman rearrangement of cyclohexane oxime", *Chem. Lett.*, 34, 273-274, (2005).
201. Zecchina, A.; Bordiga, S.; Spoto, S.; Marchese, L.; Petrini, G.; Leofanti, G.; Padovan, M.: "Silicalite characterization. 1. Structure, adsorptive, capacity and IR spectroscopy of the framework hydroxyl modes", *J. Phys. Chem.*, 60, 4985-4990 (1992).
202. Ravinshankar, R.; Kirschock, C.; Shoeman B.J.; Vanoppen, P.; Grobet P.J.; Storck, S.; Maier, N.F.; Martens, J.A.; Schryver, F.C.; Jacobs, A.P.: "Physicochemical characterization of silicalite-1 nanophase material", *J. Phys. Chem. B*, 103, 2633-2639 (1998).
203. Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Chen, H.; Dong, H.; Ruan, M.: "Preparation of novel hollow mesoporous silica-spheres and their sustained-release property", *Nanotechnology*, 16, 2633-2638 (2005).
204. Miltenburg, A.V.; Gascón, J.; Zhu, W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.: "Propylene/Propane Mixture Adsorption on Faujasite Sorbents", *Adsorption*, 14, 309-321 (2008).
205. Ivanov, A.V.; Graham, G.W.; Shelef, M.: "Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study", *Appl. Catal. A: Environ.*, 21, 243-258 (1999).
206. Wender, A.; Barreau, A.; Lefebvre, C.; Lella, A.D.; Boutin, A.; Ungerer, P.; Fuchs, A.H.: "Adsorption of n-alkanes in faujasite zeolites: molecular simulation study and experimental measurements", *Adsorption*, 13, 439-451 (2007).
207. Otto, K.; Montreuil, C.N.; Todor, O.; McCabe, R.W.; Gandhi, H.S.: "Adsorption of hydrocarbons and other exhaust components on silicalite" *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 2333-2340 (1991).
208. Sun, M.S.; Shah, D.B.; Xu, H.H.; Talu, O.: "Adsorption of Equilibria of C1-C4 Alkanes, CO₂ and SF₆ on Silicalite" *J. Phys. Chem. B*, 102, 1466-1473 (1998).