



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Generación de mesoporos en la estructura del titanosilicato microporoso ETS-10

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA QUÍMICA

Autora: Verónica Lahuerta Martínez

Directora: Clara Casado Coterillo

Ponente: Joaquín Coronas Ceresuela

Convocatoria: Septiembre 2011

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento:

A Dr. D. Joaquín Coronas Ceresuela, por la oportunidad que me ha supuesto poder realizar el presente Proyecto en el INA.

A mi directora de proyecto, Dr. Dña. Clara Casado, por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este Proyecto.

A toda la gente del laboratorio, por su buen ambiente de trabajo.

A mis padres, hermano y amigos, por el apoyo que me han brindado en cada momento.

A Jesús, por estar a mi lado, por ser quien eres...

RESUMEN

El presente Proyecto Fin de Carrera (PFC) se centra en el estudio de la modificación de la estructura del ETS-10. El ETS-10 es uno de los titanosilicatos microporosos más interesantes debido a su alta estabilidad térmica y a su amplitud de tamaño de poros. Ha sido estudiado en numerosas aplicaciones, entre ellas su uso como catalizador heterogéneo, adsorbente, intercambiador iónico, y separaciones con membranas. Las membranas mixtas de polímero-titanosilicato combinarían las ventajas de procesabilidad de los polímeros y las propiedades intrínsecas del material orgánico.

Al igual que se ha hecho a menudo con las zeolitas buscando una estructura de poro jerarquizada, en este Proyecto Final de Carrera se buscaba la modificación de la estructura a través de la creación de mesoporos mediante tratamientos químicos dando lugar a un material con una estructura de poro jerarquizada (combinando microporos y mesoporos) que puede mejorar la interacción entre el material inorgánico y la matriz polimérica de una membrana mixta.

El primer objetivo fue la síntesis del ETS-10 y su posterior caracterización mediante rayos X, adsorción de N_2 y microscopía electrónica, para obtener un patrón de la estructura inicial sin modificar. Posteriormente, se realizaron tratamientos químicos ácidos y básicos, estudiando las condiciones de reacción (concentración, temperatura, tiempo...) y los reactivos utilizados: HNO_3 , H_2O_2 , Histidina, $NaOH$, CH_3COOH . Todos los productos de reacción fueron caracterizados mediante análisis de rayos X y adsorción de nitrógeno para compararlas con el patrón inicial.

Las principales conclusiones obtenidas han sido las siguientes. Se ha llevado a cabo el tratamiento químico de cristales de ETS-10 con diferentes reactivos consiguiendo un aumento importante de la mesoporosidad de la muestra de partida. Se ha comprobado que las muestras tratadas con ácido acético son las que mejores resultados han dado, su cristalinidad relativa disminuye, aumentando la superficie específica del material. Las mejores condiciones para el aumento de la porosidad son $60^\circ C$, reflujo y 24 h de reacción, porque con temperaturas más altas la estructura se ve claramente modificada y con tiempos de reacción más cortos no se consiguen apenas mejoras en las propiedades texturales. Por ello, se ha elegido estos materiales para la preparación de membranas mixtas para la separación de O_2/N_2 .

SUMMARY

This Master Thesis (PFC, in Spanish) focuses on the study of the modification of the structure of ETS-10. The ETS-10 is one of the most interesting microporous titanosilicates due to its high thermal stability and pore size range. It has been studied in numerous applications including use as heterogeneous catalyst, adsorbent, ion exchanger and membrane separations. The mixed-polymer membranes titanosilicate combine the advantages of polymer processing and the intrinsic properties of organic material.

As hierarchical pore structure of zeolites has been often modified by chemical treatments, as in this Final Project the modification of ETS-10 structure has been sought by generating mesopores by chemical treatments resulting in a material with a hierarchical pore structure (combining micropores and mesopores) to improve the contact between the polymer and inorganic material.

The first objective was the synthesis of ETS-10 and the characterization by X-ray diffraction and N_2 sorption isotherms of the initial unchanged structure. Later treatments were applied, studying the best reaction conditions (concentration, temperature, time...) and the acid and basic reagents used: HNO_3 , H_2O_2 , histidine, $NaOH$, CH_3COOH . All reaction products were characterized by X-ray diffraction and N_2 sorption for comparison with the initial pattern.

The main findings were as follows. A significant increase in the mesoporosity of the starting sample has been achieved. There is evidence that the samples treated with acetic acid show the best results, also observing that as the relative crystallinity of the samples decreases, the surface area of the material increases. The best conditions for porosity increase are $60^\circ C$, reflux, 24 h reaction, because the structure is clearly modified at higher temperatures and shorter reaction times do not lead to significant improvements in the textural properties. Therefore, these materials were chosen for the preparation of composite membranes for separation of O_2/N_2 .

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	2
1.1. Materiales zeolíticos.....	2
1.2. Titanosilicatos.....	3
1.3. ETS-10.....	4
1.4. Tratamientos para la modificación de mesoporosidad del ETS-10 ...	5
1.4.1. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO ₃	5
1.4.2. Modificación de la mesoporosidad mediante H ₂ O ₂	6
1.4.3. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO ₃ /H ₂ O ₂	6
1.4.4. Modificación de la mesoporosidad mediante NaOH	6
1.4.5. Modificación de la mesoporosidad mediante Histidina	6
1.4.6. Modificación de la mesoporosidad mediante ácido acético.....	7
1.5. Materiales con estructura de poro jerarquizada.....	7
1.6. Objetivo del proyecto.....	8
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
2.1. Síntesis de ETS-10.....	10
2.2. Modificación de la mesoporosidad.....	11
2.2.1. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO ₃	11
2.2.2. Modificación de la mesoporosidad mediante Histidina	11
2.2.3. Modificación de la mesoporosidad mediante H ₂ O ₂	11
2.2.4. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO ₃ /H ₂ O ₂	11
2.2.5. Modificación de la mesoporosidad mediante NaOH	12
2.2.6. Modificación de la mesoporosidad mediante ácido acético.....	12
2.2.7. Descripción del sistema de reacción.....	12
2.3. Preparación de membranas mixtas	13
2.4. Caracterización	14
2.4.1. Caracterización del material cristalino	14
2.4.2. Caracterización de las muestras tratadas	14
2.4.3. Descripción de los equipos utilizados	14

3. RESULTADOS	16
3.1. Caracterización del ETS-10 microporoso.....	16
3.2. Caracterización muestras tratadas.....	19
3.3. Membranas mixtas ETS-10 mesoporizado/polisulfona.....	32
4. CONCLUSIONES.....	33
5. BIBLIOGRAFIA.....	35
ANEXO II.....	39
ANEXO II.....	45
ANEXO III.....	51



1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.

El presente proyecto se enmarca dentro de la investigación en materiales nanoestructurados del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza. Se ha partido de la experiencia previa en el Departamento, relativo a la síntesis y aplicaciones en catálisis [1] y membranas inorgánicas para separación de gases [2,3,4] esfuerzo realizado en la optimización del procedimiento de síntesis y modificación del titanosilicato microporoso ETS-10.

En este proyecto se investiga la modificación de la estructura del titanosilicato microporoso denominado ETS-10. Tal modificación consiste en la creación de mesoporos mediante tratamientos químicos para mejorar el contacto entre el polímero y el material inorgánico dando lugar a un material con una estructura de poro jerarquizada (combinando microporos y mesoporos).

El ETS-10 ha sido estudiado en numerosas aplicaciones, entre ellas su uso como catalizador heterogéneo, adsorbente, intercambiador iónico, etc. Las membranas mixtas de polímero-titanosilicato combinarían las ventajas de procesabilidad de los polímeros y las propiedades intrínsecas del material orgánico.

1.1. Materiales zeolíticos.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) que comparten átomos de oxígeno conectando tetraedros adyacentes, formando una estructura que encierra cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, ambos con una considerable libertad de movimiento. Del contenido de aluminio, que se suele expresar por la



relación Si/Al, dependen muchas propiedades de las zeolitas, tales como el intercambio de iones y la adsorción. Las características generales de las zeolitas dependen de su estructura y composición química.

La dimensión del poro es una de las propiedades críticas de las zeolitas, ya que determinan el máximo tamaño de las moléculas que pueden entrar desde el exterior a sus microporos, siendo esto conocido como separación por tamizado molecular. Según estas dimensiones, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($d_{\text{poro}} > 0,9 \text{ nm}$), zeolitas de poro grande ($0,6 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,9 \text{ nm}$), zeolitas de poro mediano ($0,5 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,6 \text{ nm}$), y zeolitas de poro pequeño ($0,3 \text{ nm} < d_{\text{poro}} < 0,5 \text{ nm}$). Esta clasificación se obtiene dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos constituidos por 6, 8 ó 9 átomos de oxígeno para poros pequeños; 10 para poros medianos; 12 para poros grandes; y 14, 18 ó 20 para poros extragrandes [5].

La capacidad de adsorción de las zeolitas se debe a su estructura porosa regular y estable, a que sus poros son del tamaño de las moléculas y a las fuerzas de adsorción, que dependen de su relación Si/Al: cuando su contenido en Al es alto, adsorben preferentemente compuestos polares, mientras que si aumenta el contenido en Si, aumenta la hidrofobicidad de la zeolita.

1.2. Titanosilicatos.

La familia de los titanosilicatos cristalinos microporosos surge de la incorporación simultánea de Ti octaédrico $[\text{TiO}_6]^{2-}$, y Si tetraédrico $[\text{SiO}_4]$ en materiales microporosos. De entre estos materiales, principalmente destaca el ETS-10 (Engelhard Titanosilicate Structure 10), que presenta una estructura inorgánica microporosa (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica [6]) similar a la de las zeolitas [7]. Los titanosilicatos y afines pueden considerarse como materiales zeolíticos, en tanto y cuanto son microporosos y cristalinos.



Desde el descubrimiento del ETS-10 y ETS-4 a finales de los 80 por Kuznicki [8], la síntesis de los titanosilicatos ha despertado un interés creciente y por esto han sido estudiados ampliamente.

1.3. ETS-10.

El ETS-10 es uno de los titanosilicatos microporosos más interesantes debido a su alta estabilidad térmica y a su amplitud de tamaño de poros [9], con aperturas cerca de los 0,8 nm. Estos pueden ser modificados mediante tratamiento químico para formar ultramicroporos que favorecen la utilidad de este material como catalizador [10]. En este proyecto se ha llevado a cabo la síntesis del ETS-10, así como el estudio de diversos procedimientos químicos para generar mesoporos en su estructura.

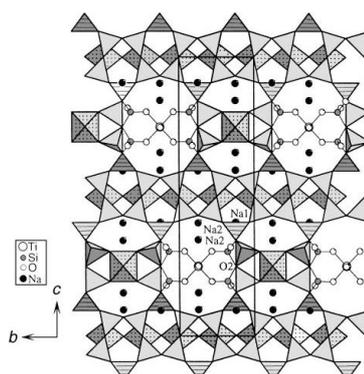


Figura 1: Esquema de la estructura de ETS-10

En el titanosilicato ETS-10 los átomos de Ti están conectados octaédricamente a cuatro átomos de Si y dos átomos de Ti a través de enlaces con átomos de oxígeno (ver figura 1), originándose una estructura tridimensional con un importante grado de desorden [11]. El material desordenado puede describirse a través de los dos polimorfos ordenados A y B, dispuestos en capas. La estructura porosa, formada de anillos de 12, 7, 5 y 3 miembros, posee un sistema de canales tridimensional cuyo diámetro mínimo está definido por los anillos de 12 miembros, con un tamaño de 0,49 x 0,76 nm. A la red de tetraedros de SiO₄ y octaedros de TiO₆ se asocia una carga de -2, compensada por los cationes localizados en principalmente en sitios



adyacentes a las cadenas de Ti y dentro de los anillos de 12 y 7 miembros. La estequiometría del ETS-10 está dada por $M_2TiSi_5O_{13} \cdot 4H_2O$, siendo $M=Na^+$ y K^+ los cationes de compensación. La densidad catiónica es elevada, equivalente a la de una zeolita con relación $Si/Al = 2,5$.

El ETS-10 presenta algunas ventajas sobre otros materiales similares como la:

- Obtención de una fase pura en ausencia de agente estructurante orgánico director de la estructura
- Alta capacidad de intercambio iónico y sustitución isomórfica permitiendo la modificación de sus propiedades de adsorción y catalíticas

Las aplicaciones del ETS-10 y sus isomorfos son numerosas y se agrupan en una clasificación tal como: fotocatalisis, intercambio iónico, adsorción y catálisis. Esta última, se basa principalmente en la facilidad de intercambio iónico presentada por este material, su baja acidez y sus propiedades fotocatalíticas.

1.4. Tratamientos para la modificación de mesoporosidad del ETS-10

Al igual que se ha hecho a menudo con las zeolitas [12,13,14,15] buscando una estructura de poro jerarquizada, en este Proyecto Final de Carrera se ha explotado la idea de producir mesoporosidad en el ETS-10 mediante distintos tratamientos químicos.

1.4.1. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO_3

El tratamiento con ácido puede conducir a la disolución parcial (la separación o remoción) de la matriz de sílice y la alteración de las cadenas de O-Ti-O-Ti-O-, sin que obviamente afecten a la estructura cristalina del ETS-10 [16].



1.4.2. Modificación de la mesoporosidad mediante H₂O₂

Se ha investigado el efecto del tratamiento de peróxido de hidrógeno como método para formar poros de mayor tamaño en la estructura del titanosilicato, con el objetivo de la obtención de mayor tamaño de los poros, pero conservando la base estructural de las características del material de partida.

El tratamiento con solución de H₂O₂ es un método que permite la creación de grandes microporos (supermicroporos) en el ETS-10, haciendo que estos materiales sean interesantes para los campos en los que las limitaciones de transporte de moléculas desempeñan un papel importante, por ejemplo para la catálisis [17]

1.4.3. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO₃/H₂O₂

Este método ha sido publicado en la preparación de zeolitas MFI a fin de aumentar las propiedades hidrolíticas de silicalita-1, mediante oxidación en fase líquida de la zeolita en una mezcla de HNO₃/H₂O₂ donde los iones de sodio son sustituidos por protones [18].

1.4.4. Modificación de la mesoporosidad mediante NaOH

Este método se ha empleado para modificar en cierta medida el volumen de los mesoporos de la zeolita MFI ZSM-5 [12] mediante un proceso de desilicificación utilizando disoluciones de NaOH a distintos tiempos y temperaturas [13].

1.4.5. Modificación de la mesoporosidad mediante Histidina

La histidina es un aminoácido que tiene un pKa de 6,5. Esto significa que, pequeñas variaciones del pH fisiológico cambiarán su carga total y, de cara a la síntesis de materiales, permite tamponar una disolución a un pH suave evitando que se deteriore el material. Este método ha sido utilizado en el laboratorio con anterioridad para tamponar el titanosilicato laminar JDF-L1 como paso previo a su hinchamiento y deslaminación [19,20]

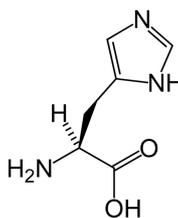


Figura 2: Estructura de la histidina

1.4.6. Modificación de la mesoporosidad mediante ácido acético

En la misma línea que el apartado anterior, se plantea el uso de ácido acético (HAc) para la modificación de la mesoporosidad, es decir, la búsqueda de un tratamiento suave que no destruya la estructura del ETS-10, dado que en el grupo de investigación del departamento, la histidina ha sido ya sustituida por ácido acético como medio de protonación como paso previo al hinchamiento de titanosilicatos microporosos laminares [19,21].

1.5. Materiales con estructura de poro jerarquizada

Los materiales microporosos presentan estructuras cristalinas que están constituidas por canales y cavidades con dimensiones moleculares. Estos materiales se aplican principalmente en procesos de intercambio iónico, adsorción y catálisis. Sin embargo, la presencia de microporos puede restringir algunas veces su aplicación, debido principalmente a las limitaciones difusionales intracristalinas, resultando en el transporte lento de los compuestos implicados a través de los canales de los agregados microporosos de grandes dimensiones [22].

Además, la mezcla a veces de los materiales microporosos con ciertos agentes aditivos de carácter aglomerante puede disminuir la eficiencia de las propiedades del producto resultante en forma de pellet, pastilla, monolito, etc.

Por el contrario, los aglomerados microporosos de dimensiones menores, en los cuales la longitud de los caminos difusionales se ve reducida, presentan un problema inherente de pérdida de carga y de riesgo de



manipulación debido a la posibilidad de formación de aerosoles dañinos para el sistema respiratorio. Además existe la dificultad intrínseca de separar los pequeños cristales microporosos por filtración como consecuencia directa de sus propiedades coloidales.

Para el caso de los materiales microporosos con una arquitectura de poro de tipo jerárquica, que contienen micro y mesoporos (pero también micro y macroporos) [14], se ha encontrado que pueden ser la solución a los problemas comentados, y por ello se están sintetizando con éxito materiales jerárquicos con micro/mesoporos, meso/macroporos y micro/macroporos, donde generalmente el control de la porosidad bimodal se consigue mediante la combinación de determinados agentes directores de la estructura para lograr así la organización de poros requerida [23].

1.6. Objetivo del proyecto

El objetivo principal que se ha querido alcanzar en este proyecto es la síntesis y modificación del titanosilicato microporoso ETS-10, mediante la creación de mesoporos, aumentando así sus propiedades separativas y mejorando también su posibilidad de interacción con las cadenas poliméricas a la hora de formar compuestos ETS-10-polímero. Estos podrían servir como membranas para separar gases.

Así, se ha desarrollado una labor de investigación identificando variables de influencia en las características finales del producto y analizando empíricamente sus efectos.

Los pasos a seguir fueron los siguientes:

- Estudio y optimización de las condiciones de síntesis del material ETS-10 en polvo, así como su caracterización y análisis de sus propiedades.



- Modificación del titanosilicato ETS-10 mediante diferentes tratamientos químicos para conseguir mesoporosidad en su estructura y estudio de la eficacia del procedimiento utilizado.
- Caracterización de las distintas muestras de ETS-10 modificado.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de ETS-10

La síntesis de ETS-10 se ha llevado a cabo preparando mediante síntesis hidrotermal según un método utilizado en el departamento [19]. Una síntesis típica se prepara a partir de una disolución acuosa compuesta por 12,3 g de silicato de sodio (Merck, 25,5 -28,5% SiO₂ y 7,5 - 8,5% Na₂O) con 16,5 g de agua destilada agitando hasta homogeneizar la mezcla. Se agregan 1,13 g de KCl (Merck, 99% de pureza), 3,5 g de NaCl (Merck, pro-análisis) y 1,3 g de KF (Aldrich, 99% de pureza), como fuentes de potasio y sodio, y se agita intensamente hasta lograr un gel transparente y denso. Finalmente se añaden 0,8 g de TiO₂ (anatasa, Aldrich al 99.8% pureza) y se continúa la agitación durante 30 min hasta obtener un gel homogéneo, de aspecto lechoso y de color blanco. Transcurrido ese tiempo, se mide el pH y el gel se vierte a un autoclave el cual se introduce en la estufa A 230 °C durante 24 h. Pasado ese tiempo el autoclave fue sacado del horno y enfriado bajo un chorro de agua fría.

El producto del autoclave se trasvasa a un vaso de precipitados arrastrando con agua destilada todo el material que quede en el fondo y se procede a su centrifugación a 7500 rpm durante 20 min 3 veces. Se retira la fase transparente y el sólido se introduce a una estufa a 100 °C donde se seca durante 24 h.

Usando este procedimiento, la cantidad obtenida fue de aproximadamente 3,5 g. La fórmula química que representa el ETS-10 es la siguiente:



El pH es una de las propiedades más importantes a controlar en la síntesis del titanosilicato ya que es determinante en la obtención de una muestra totalmente pura. Este pH es medido diluyendo una pequeña porción de gel en 100 veces su volumen.



A pH entre 10,0 y 10,7, y particularmente para el rango de $10,5 \pm 0,2$ se obtiene ETS-10 de muy buena calidad, sin impurezas de otros titanosilicatos o fases.

2.2. Modificación de la mesoporosidad

La modificación de la mesoporosidad se ha llevado a cabo mediante el tratamiento químico con diferentes reactivos ácidos y básicos (HNO_3 , DL-Histidina, H_2O_2 , NaOH y ácido acético), a distintas concentraciones, temperaturas y tiempos. (En el Anexo III puede verse una tabla de las condiciones utilizadas.)

2.2.1. Modificación de la mesoporosidad mediante HNO_3

Los tratamientos se han llevado a cabo reaccionando 0.5 g de ETS-10 con 100 y 200 mL de HNO_3 1M, respectivamente, a temperatura ambiente durante una semana.

2.2.2. Modificación de la mesoporosidad mediante Histidina

En este tratamiento se utilizaron 100mL de disolución de L-Histidina a una concentración 0,2M, como se había usado con anterioridad en el laboratorio para la protonación previa al hinchamiento del titanosilicato JDF-L1 [20].

2.2.3. Modificación de la mesoporosidad mediante H_2O_2

Los tratamientos del titanosilicato se han llevado a cabo con disoluciones de H_2O_2 de concentraciones 10 %, 20 % y 35 % respectivamente durante 2 y 3 h a temperatura ambiente.

2.2.4. Modificación de la mesoporosidad mediante $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Las reacciones se han llevado a cabo en una proporción 4:1 de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a una temperatura de 90°C durante 3 y 6 h.



2.2.5. Modificación de la mesoporosidad mediante NaOH

Se utilizaron 100 mL de dos disoluciones de NaOH a unas concentraciones de 0,1 y 1M, respectivamente, a temperatura ambiente durante una semana.

2.2.6. Modificación de la mesoporosidad mediante ácido acético

Se han realizado una serie de ensayos empleando distintas disoluciones de ácido acético (HAc) 0,1, 0,5, 1, 2 y 4 M, respectivamente y las temperaturas se han variado desde temperatura ambiente hasta 90°C, también se han probado diferentes tiempos de reacción, que han variado desde 6 h hasta una semana.

2.2.7. Descripción del sistema de reacción

Las reacciones de modificación de mesoporosidad se han llevado a cabo partiendo de un peso aproximado de 0,50 g ETS-10 que ha sido introducido en un matraz aforado de 250 mL con la disolución de reactivo previamente añadida (los reactivos utilizados han sido los mencionados en el apartado anterior), la reacción se ha llevado a cabo a distintas concentraciones, temperatura (ambiente, 40, 60 y 90°C) y tiempo (2 h hasta una semana)) Estas condiciones aparecen reflejadas en la tabla adjunta en el Anexo III. La reacción se ha llevado con agitación constante usándose un sistema de reflujo en los casos en los que la temperatura de reacción ha sido superior a la temperatura ambiente.

Transcurrido el tiempo de reacción, la obtención del producto se ha llevado a cabo en una centrífuga Beckman Coulter (ver figura 3), Modelo Allegra X-15R a 10.000 rpm durante 10 min repitiéndose 3 veces, con el consiguiente lavado de la muestra.



Figura 3: Centrífuga Beckman Coulter

Posteriormente, el producto obtenido se pasó a un vaso de precipitados y se secó a 100 °C en una estufa durante 24 h para eliminar totalmente el agua y se pesó en balanza analítica. En cada ensayo se obtuvo una cantidad aproximada de 0,3 g de ETS-10 modificado.

2.3. Preparación de membranas mixtas

El material cuya porosidad ha resultado más elevada (ETS-10 modificado con ácido acético 1M a 60°C y 24 h, cuyos resultados se muestran en el apartado 3 de esta memoria) se ha utilizado para preparar membranas mixtas.

En primer lugar se secó la muestra en una estufa a 90°C y el polímero Matrimid 5218 a 170°C durante 3 horas, posteriormente se prepararon las membranas al 4 % en peso.

Para ello, se dispersaron 0,0208 g de ETS-10 modificado en 4,5 g de disolvente THF (tetrahidrofurano, referencia, pureza) en un vaso de vidrio, que se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 15 min aproximadamente, para dispersar adecuadamente la fase inorgánica, antes de añadir 0,5 g de Matrimid 5218 (Huntsman Advanced Materials), manteniéndolo todo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente.

A continuación se volcó la mezcla a unas placas Petri de cristal y se realizó una primera etapa de evaporación a temperatura ambiente, posteriormente fueron tratadas a 200°C en una estufa de vacío durante 24 h, antes de la operación de separación.



2.4. Caracterización

2.4.1. Caracterización del material cristalino

Una vez preparado el material cristalino ETS-10 es necesario caracterizarlo para confirmar su estructura (XRD), propiedades texturales y estructura porosa aplicando la teoría BET. También se ha caracterizado mediante microscopía de barrido y transmisión para ver su morfología.(SEM, TEM)

2.4.2. Caracterización de las muestras tratadas

Sobre las muestras tratadas se llevaron a cabo los mismos estudios de caracterización (XRD y BET) para poder compararlas respecto a un patrón y observar si se aprecia algún tipo de mejora para poder ser aplicado posteriormente como material para la preparación de membranas mixtas de separación O₂/N₂

2.4.3. Descripción de los equipos utilizados

La descripción de los equipos utilizados para la caracterización de las muestras se explica detalladamente en el Anexo II. Los resultados de todos estos análisis se analizan en el apartado 3 de esta memoria denominado "Resultados".

Difracción de Rayos X

Los estudios mediante Difracción de Rayos X nos dan información acerca de la estructura interna de nuestra muestra y la cristalinidad del material por comparación con un patrón.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado a temperatura ambiente en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, usando un "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un



monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Condiciones de medida de 2θ 3° a 40° , paso= $0,03^\circ$ y $t=1\text{s/paso}$.

Adsorción de N_2 aplicando la teoría Brunauer, Emmet y Teller (BET)

Se determinó la superficie específica y la estructura porosa de todas las muestras zeolíticas mediante adsorción/desorción de N_2 utilizando el equipo Micrometrics Tristar 3000 de que dispone el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Previo a los análisis, la muestra de zeolita fue desgasificada a 250°C durante 8 h a vacío.

Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de las muestras se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) en un microscopio S2300 de la marca Hitachi (Laboratorio de Microscopía Avanzada, Instituto de Nanociencia de Aragón). Las muestras de polvo se depositaron sobre una cinta de carbono y se recubrieron con oro.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Este microscopio permite la determinación de tamaños y observaciones submicrométricas. Los análisis se realizaron en el equipo perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El modelo que se empleó fue el JEOL-2000 FXII, el cual permite observaciones de hasta $0,28\text{ nm}$ de resolución y puede focalizar el haz de electrones de hasta 2 nm de diámetro y trabaja con voltajes de aceleración variables de 20 a 200kV . La muestra en polvo fue dispersada en acetona en baño de ultrasonidos durante 15 minutos, y depositada en una rejilla de carbono.



3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del ETS-10 microporoso

Para comenzar el estudio de la formación de mesoporosidad en el titanosilicato ETS-10 hay que partir de la base de la obtención de éste. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X y de adsorción de nitrógeno para obtener un patrón de la estructura inicial sin modificar. Además las muestras se observaron por microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

El siguiente gráfico muestra el difractograma del ETS-10 preparado inicialmente que coincide con los resultados que se pueden encontrar en la bibliografía [24], lo que da idea de su elevada cristalinidad y pureza. Éste se usará como patrón para poder compararlo con los difractogramas de las muestras de ETS-10 modificado.

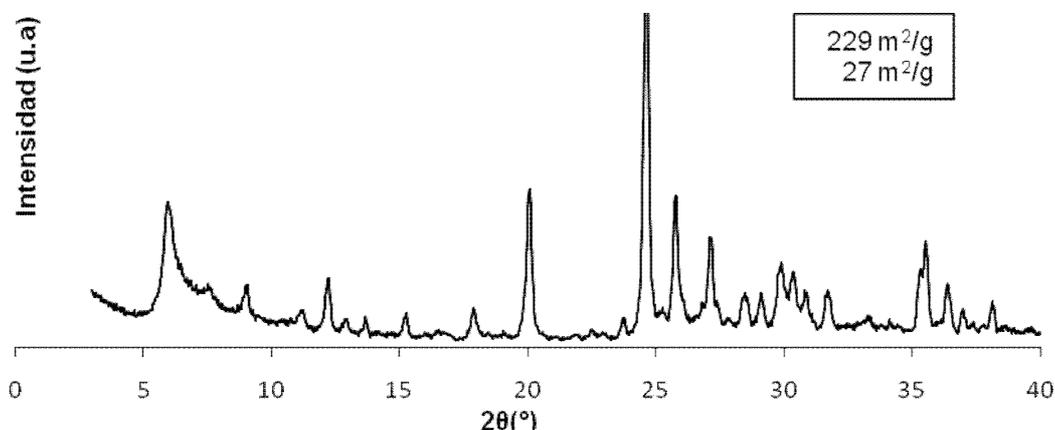


Figura 4: Difractograma del titanosilicato ETS-10.

La técnica de adsorción-desorción de N_2 , aplicando la teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET) para interpretar isothermas, permite determinar tanto el área superficial como la distribución de poros de las muestras analizadas. La isoterma que se muestra en la Figura 5 corresponde a una de tipo I, según la clasificación de la IUPAC (véase Anexo II), típica de materiales microporosos. Los cristales presentan un área BET de $229 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $0,10$

cm^3 (STP)/g, que se corresponde con los valores encontrados en la bibliografía [24].

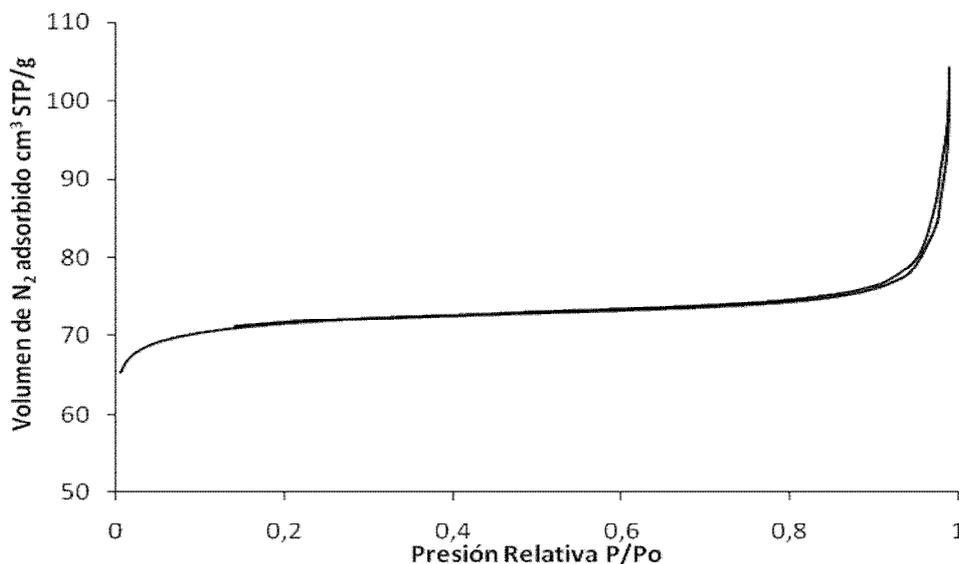


Figura 5: Isotherma de Adsorción/Desorción de EST-10

Además se ha realizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) que se muestra en la Figura 7, se trata de una microfotografía de uno de los sólidos sintetizados, puede apreciarse que se trata de una morfología típica de cristales en forma de bipirámides truncadas, unidas por una base cuadrada, (un esquema simple de esta morfología se muestra en la Figura 6) con un tamaño medio de 410 ± 220 nm de largo x 320 ± 60 nm en la parte más ancha [24].

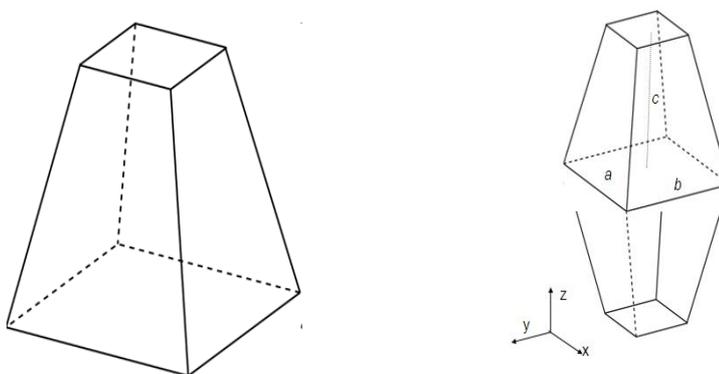


Figura 6: Esquema de la morfología en forma de bipirámide truncada de los cristales de ETS-10

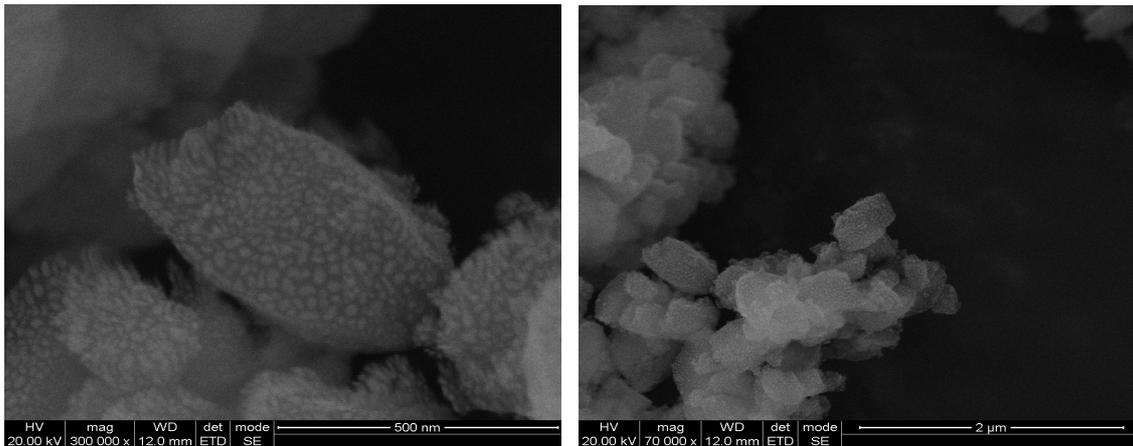


Figura 7: Imágenes SEM de partículas de ETS-10 de partida

A continuación se muestra una foto de la caracterización de la muestra de ETS-10 mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

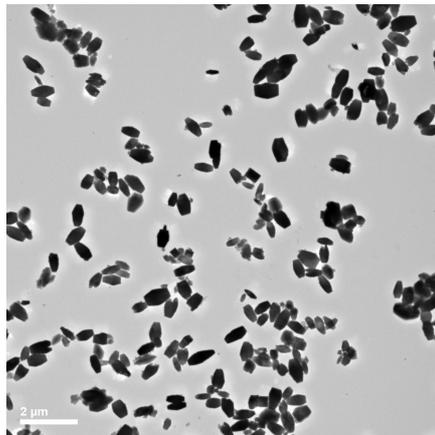


Figura 8: Imagen TEM de partículas de ETS-10

Se trata de una foto bastante representativa donde pueden apreciarse perfectamente las partículas. Este ensayo sirve para conocer el tamaño que tienen las partículas y realizar un estudio del número de partículas frente al tamaño de éstas. Como se representa a continuación en la figura 9.

En la siguiente figura se representa el número acumulado de partículas en función de las dos dimensiones diferentes de la partícula (figura 6), puede observarse que la mitad de las partículas tienen una dimensión en c menor de 0.4 micras

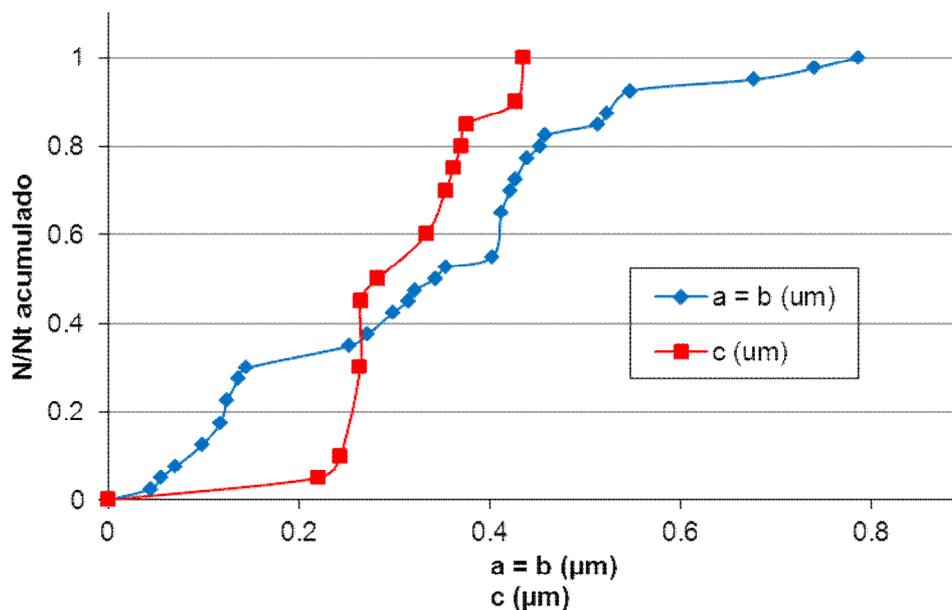


Figura 9: Número acumulado de partículas de ETS-10 normalizado frente a sus dos dimensiones cristalográficas

3.2. Caracterización muestras tratadas

La modificación de la mesoporosidad de las muestras de titanosilicato ETS-10 se ha llevado a cabo mediante la utilización de diferentes reactivos (ácidos y bases) y usando diferentes condiciones de operación (temperaturas, tiempos y volúmenes), como se ha explicado en el apartado experimental.

En primer lugar se realizaron tratamientos con HNO_3 , pero la elevada acidez del medio de reacción provocaba una destrucción completa de la estructura interna del ETS-10. Esto fue observado por XRD y las isothermas de adsorción/desorción de N_2 , cuyos resultados están recogidos en el Anexo III.

Para evitar la destrucción del material, se realizaron ensayos con histidina, pero aunque este aminoácido no producía ningún efecto en la cristalinidad del titanosilicato, como se observó por rayos X, fue necesario calcinar la muestra para poder medir la isoterma de adsorción/desorción ya que el aminoácido obstruía los poros del ETS-10.



Los tratamientos efectuados con H_2O_2 tampoco modificaron sensiblemente la microporosidad del ETS-10 de partida, al contrario de lo reportado por Pavel [17] en sus reacciones en horno microondas. (Ver anexo III)

En el caso del sistema HNO_3/H_2O_2 se ha conseguido una gran cantidad de mesoporos, pero el área BET ha disminuido respecto al patrón inicial a más de la mitad.

En el caso del tratamiento con NaOH no se consigue un aumento del área BET ni un incremento visible del tamaño y volumen de mesoporos en las muestras tratadas.

Estos tratamientos fueron desechados por las razones comentadas y comenzó la búsqueda de un tratamiento suave, pero más fuerte que la histidina, que al atacar al ETS-10 no destruyera su estructura y a la vez se obtuvieran mesoporos.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de los tratamientos con ácido acético a distintas concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas.

Las concentraciones probadas fueron 0,1M - 0,5M - 1M - 2M y 4M. Las temperaturas variaron desde temperatura ambiente hasta $90^\circ C$, teniendo en cuenta que el punto de ebullición del ácido acético es de $118,05^\circ C$.

Según los resultados que se han obtenido, el estudio se ha llevado a cabo según la influencia de determinadas variables como son la concentración, la temperatura y el tiempo de reacción.

- Influencia de la concentración de HAC

Los análisis de XRD del titanosilicato ETS-10 sirven para comprobar la pureza de las fases cristalinas y la estructura del ETS-10 antes y después de la modificación llevada a cabo para producir mesoporos en la estructura.



En primer lugar, en la figura 10 se compara los difractogramas de los cristales ETS-10 modificados mediante ácido acético a distintas concentraciones, manteniendo una temperatura constante de 60 °C, con el del ETS-10 sin modificar para ver la influencia de las concentraciones de ácido en el ataque a la estructura interna y comprobar si ésta se mantiene igual que la del patrón.

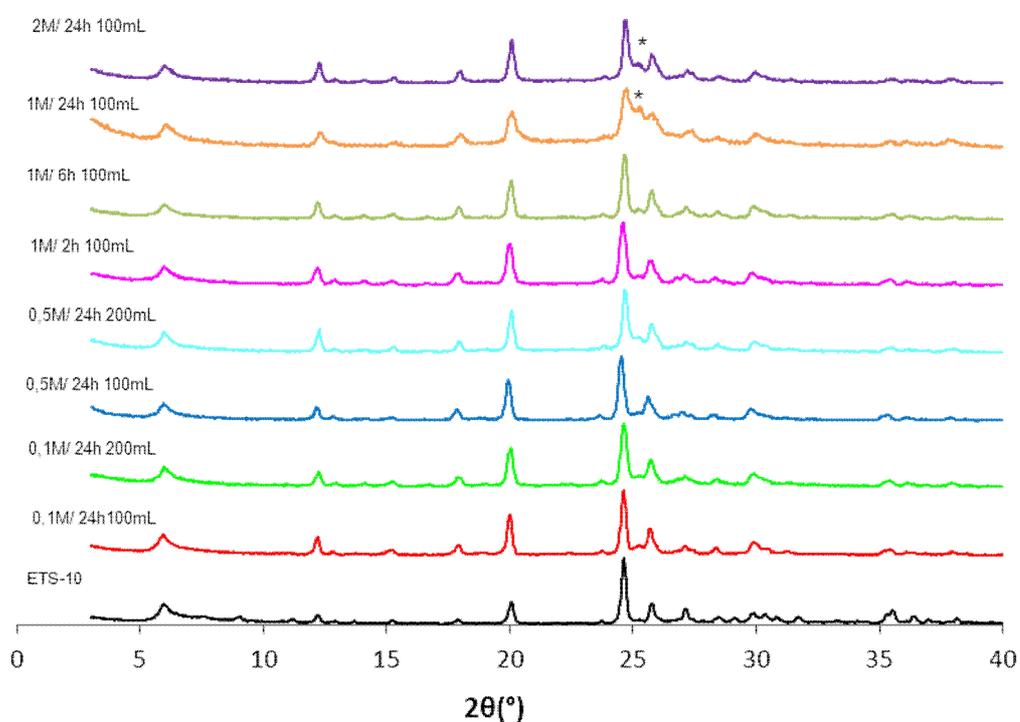


Figura 10: Estudio de la influencia de la concentración de HAc mediante XRD. * Anatasa

Puede observarse que la estructura del ETS-10 una vez tratado permanece prácticamente intacta comparándola a la del ETS-10 original. En el tratamiento con HAc 1M durante 24 h se puede observar una pequeña variación en la estructura con la aparición de un pico aproximadamente a 25-26°. Este pico puede corresponderse con el primero de la anatasa (TiO_2) como se muestra en la figura 11.

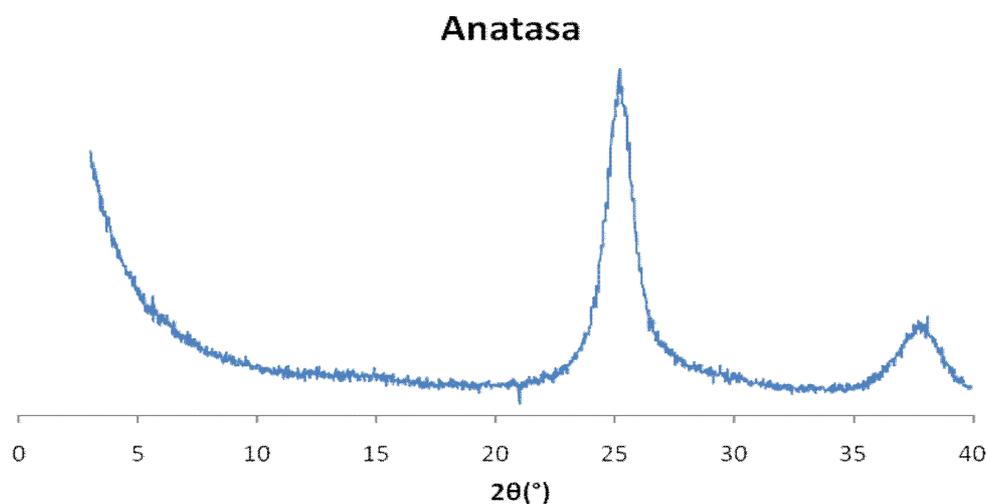


Figura 11: Difractograma de rayos X de TiO₂ anatasa

La cristalinidad relativa de las muestras tratadas de ETS-10 ha sido calculada mediante la suma de las intensidades de los picos difractados a 20 y 25°, y se ha comparado con la cristalinidad del ETS-10 original, la cual se asume que es el 100%.

Tabla 1: Estudio de la cristalinidad del ETS-10 modificado mediante tratamiento con ácido acético

Muestra	Intensidad			Cristalinidad relativa (%)
	20°	25°	Media	
ETS-10	1648	4885	3266	100
HAc 0,1M 60°C 24h 100mL	2518	3907	3212	98
HAc 0,1M 60°C 24h 200mL	1600	2516	2058	63
HAc 0,5M 60°C 24h 100mL	2248	3117	2682	82
HAc 0,5M 60° 24h 200mL	2275	3288	2781	85
HAc 1M 60°C 2h 100mL	2073	2634	2353	72
HAc 1M 60°C 6h 100mL	2246	3740	2993	91
HAc 1M 60°C 24h 100mL	964	1484	1224	37
HAc 2M 60°C 24h 100mL	2174	3051	2612	79

Puede observarse que la cristalinidad relativa de todas las muestras es alta, a excepción de la muestra tratada con HAc 1M a 60 °C durante 24 h que presenta una cristalinidad del 37 %. Este dato es lógico debido a que este tratamiento provoca una mayor apertura de los poros del titanosilicato, y una



posible formación de mesoporos, por lo que la superficie específica BET aumenta y provoca la consiguiente disminución de la cristalinidad.

En la figura 12 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ que se han obtenido manteniendo constante la temperatura de 60 °C. Puede observarse un pequeño grado de histéresis en todos los tratamientos que implica la formación de poros de tamaño ligeramente superior al del ETS-10 original. Esta formación de poros, se puede denominar “supramicroporos” [11].

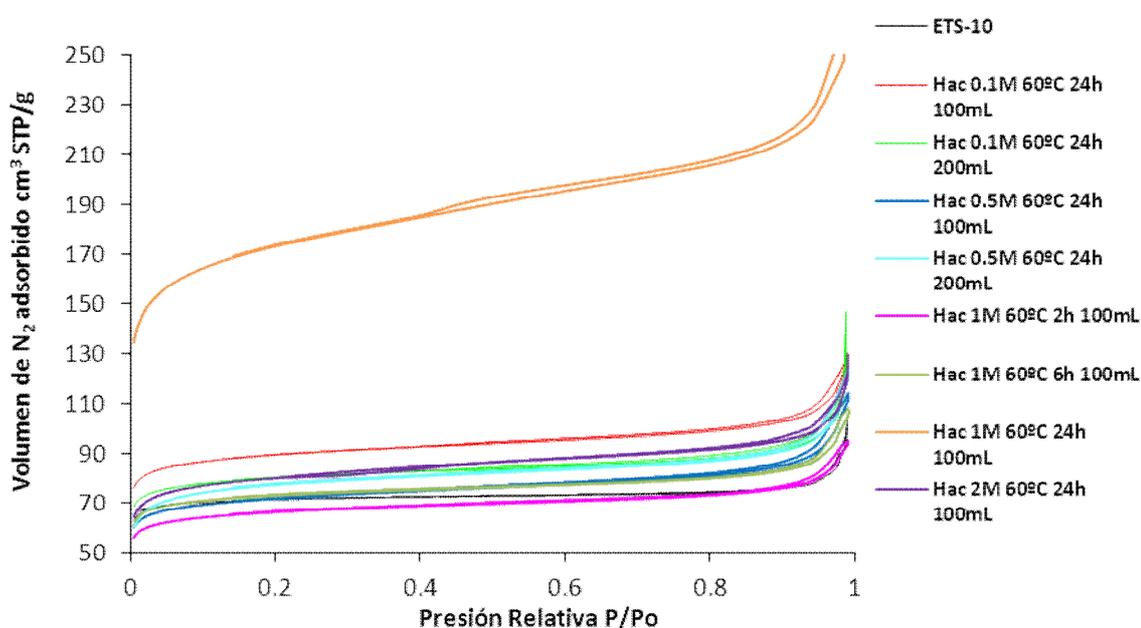


Figura 12: Influencia de las concentraciones de HAc en las isothermas de adsorción de N₂

Además cabe destacar la isoterma obtenida en el caso del tratamiento con HAc 1M durante 24 horas, cuyo volumen adsorbido es muy superior al conseguido con los otros tratamientos, liberando una mayor superficie específica BET, 594 m²/g, y un volumen de poros de 0,4 cm³ STP/g.



Tabla 2: Características texturales del ETS-10 modificado mediante el tratamiento con ácido acético

Muestra	S_{bet} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,7	18,4
HAc 0,1M 60°C 24h 100mL	304	0,18	0,11	40	60	8,3	8,7
HAc 0,1M 60°C 24h 200mL	266	0,17	0,10	39	61	14,4	15,1
HAc 0,5M 60°C 24h 100mL	224	0,16	0,09	47	53	8,8	9,2
HAc 0,5M 60°C 24h 200mL	246	0,17	0,09	47	53	8,6	9,2
HAc 1M 60°C 2h 200mL	218	0,14	0,08	40	60	7,6	8,1
HAc 1M 60°C 6h 100mL	248	0,15	0,09	39	61	9,0	9,7
HAc 1M 60°C 24h 100mL	594	0,38	0,18	54	46	8,7	9,0
HAc 2M 60°C 24h 100mL	294	0,18	0,09	50	50	6,8	7,2

Por otro lado, se ha estudiado el efecto que tiene un aumento de la concentración de HAc manteniendo la reacción a temperatura ambiente durante una semana.

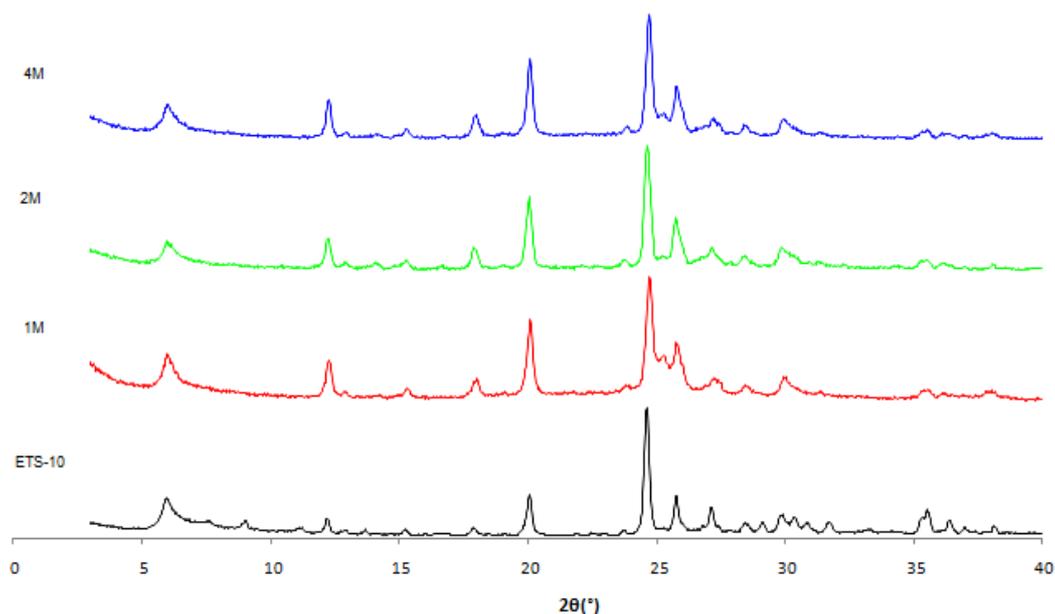


Figura 13: Estudio de la influencia de la concentración de HAc mediante XRD



Tabla 3: Estudio de la cristalinidad de ETS-10 modificado mediante tratamiento con ácido acético a distintas concentraciones.

Muestra	Intensidad			Cristalinidad relativa (%)
	20°	25°	Media	
ETS-10	1648	4885	3266	100
HAc 1M Tamb 1semana	1963	2919	2441	74
HAc 2M Tamb 1semana	1825	3034	2429	74
HAc 4M Tamb 1semana	2307	3439	2873	87

Puede observarse en la figura 13 que la estructura del ETS-10 después de cada tratamiento se mantiene prácticamente intacta y según el estudio de cristalinidad (Tabla 3) los porcentajes de cristalinidad relativa se mantienen altos.

También se han representado las isotermas obtenidas para este caso:

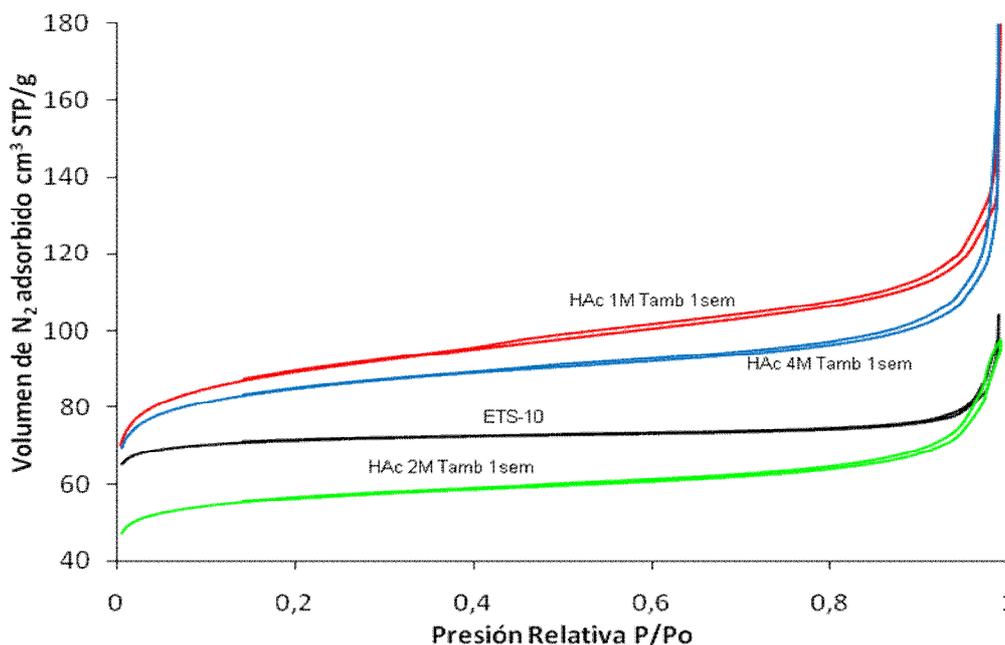


Figura 14: Influencia de las concentraciones de HAc en las isotermas de adsorción de N₂

Puede observarse en la figura 14, como la formación de histéresis es mínima en cada tratamiento y aún menos apreciable en el caso de una concentración de HAc 2M. Vuelve a verse repetido que los mejores resultados se obtienen para los tratamientos con HAc 1M. Con el que se obtiene una



mayor superficie BET al igual que un mayor volumen poros y formación de mesoporos como puede apreciarse en la tabla 4.

Tabla 4: Características texturales del ETS-10 modificado mediante el tratamiento con ácido acético

Muestra	S_{bet} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,7	18,4
HAc 1M Tamb 1sem	306	0,21	0,09	55	45	10,0	10,3
HAc 2M Tamb 1sem	192	0,13	0,07	49	51	10,3	11,0
HAc 4M Tamb 1sem	284	0,19	0,10	49	51	14,4	15,2

- Influencia de la temperatura de reacción

En este caso se estudia la influencia de la temperatura de reacción para el caso de los tratamientos con HAc 1M, debido a que esta concentración es con la que mejores resultados se han obtenido.

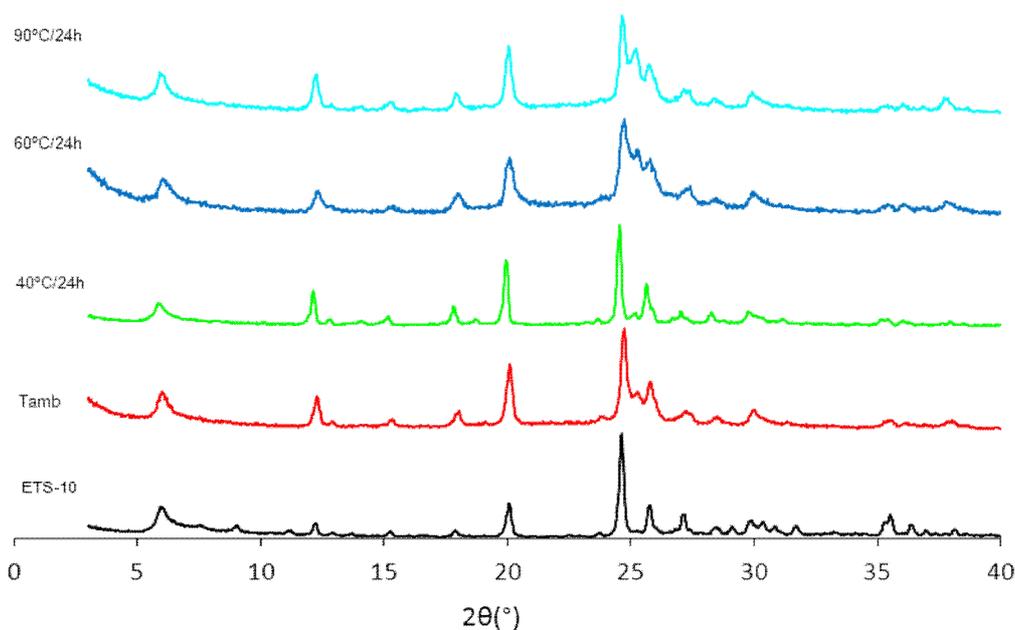


Figura 15: Estudio de la influencia de la temperatura de reacción mediante XRD



Puede observarse en la figura 15 que vuelve a aparecer el pico perteneciente a la anatasa para la reacción llevada a cabo a 90 °C durante 24 h como ocurre en el caso de 60 °C (esto se explicó en la figura 11).

Las cristalinidades que se obtienen vuelven a ser altas como se puede apreciar en la tabla 5, exceptuando las reacciones llevadas a cabo a 60 °C y 90 °C, que coinciden en que dan las mejores áreas BET. El valor superior a 100 % de cristalinidad se debe a errores experimentales.

Tabla 5: Estudio de la cristalinidad de ETS-10 modificado con ácido acético 1M

Muestra	Intensidad			Cristalinidad relativa (%)
	20°	25°	Media	
ETS-10	1648	4885	3266	100
HAc 1M Tamb 1semana	1963	2919	2441	74
HAc 1M 40°C 24h	3095	4629	3862	118
HAc 1M 60°C 2h	2073	3063	2568	78
HAc 1M 60°C 6h	2246	3740	2993	91
HAc 1M 60°C 24h	964	1484	1224	37
HAc 1M 90°C 24h	1554	1493	1523	46

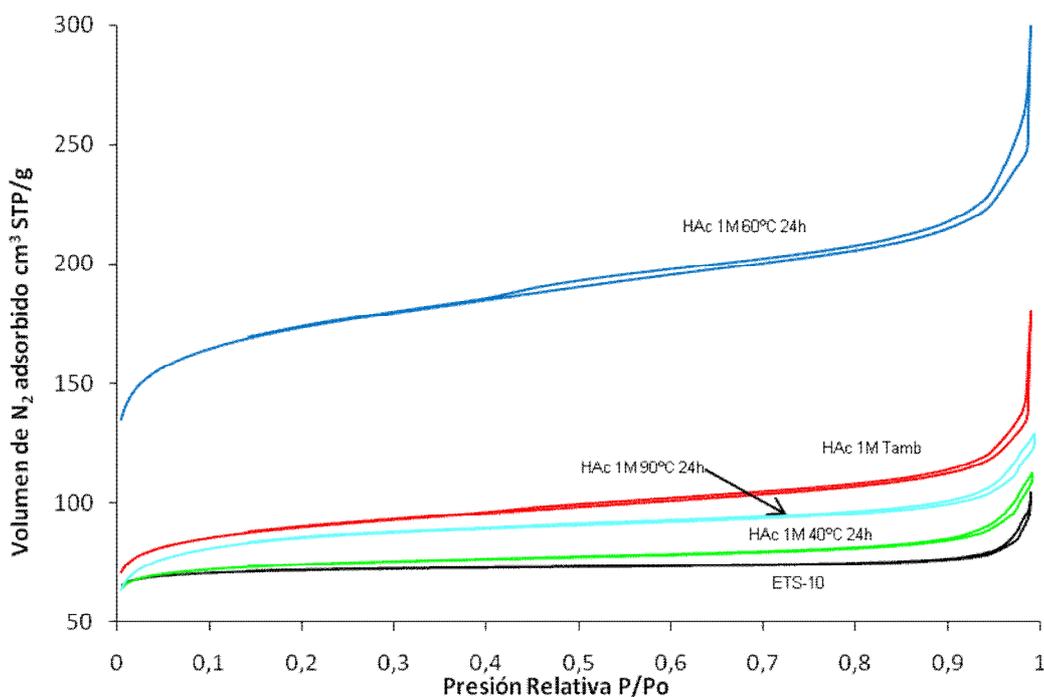


Figura 16: Influencia de la temperatura de reacción en las isotermas de adsorción de N₂



Tabla 6: Características texturales del ETS-10 modificado con ácido acético 1M

Muestra	S_{bet} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,7	18,4
HAc 1M Tamb 100mL	306	0,21	0,09	55	45	10,0	10,3
HAc 1M 40°C 24h 100mL	252	0,15	0,10	39	61	10,0	10,7
HAc 1M 60°C 24h 100mL	594	0,38	0,18	54	46	8,6	8,9
HAc 1M 90°C 24h 100mL	293	0,18	0,09	50	50	6,7	7,4

Por otro lado se ha realizado un estudio con de las reacciones llevadas a cabo con una concentración de acético a la mitad (HAc 0,5M), en un rango de temperaturas de 40 a 90 °C.

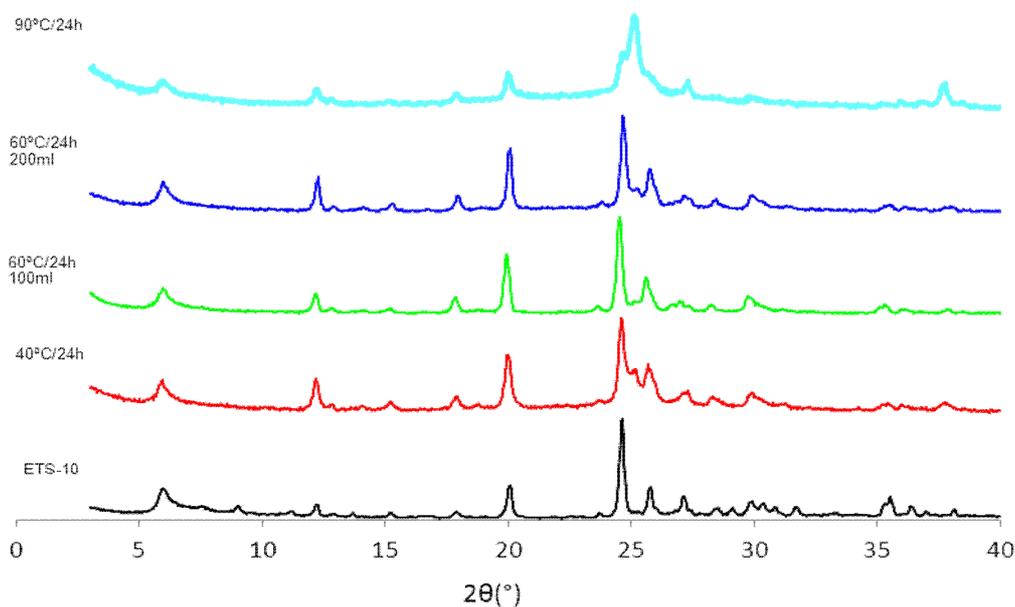


Figura 17: Estudio de la influencia de la temperatura de reacción mediante XRD

La estructura del titanosilicato de la reacción llevada a cabo a 90 °C se ve modificada y su valor de cristalinidad es bastante bajo con respecto a los otros, pero esto vuelve a coincidir con que esa reacción es la que da el mejor valor de área BET, como puede verse en la Tabla 8.



Tabla 7: Estudio de la cristalinidad de ETS-10 modificado con ácido acético 0,5M

Muestra	Intensidad			Cristalinidad relativa (%)
	20°	25°	Media	
ETS-10	1648	4885	3266	100
HAc 0,5M 40°C 24h 200mL	1521	2391	1956	59
HAc 0,5M 60°C 24h 100mL	2248	3499	2873	87
HAc 0,5M 60°C 24h 200ml	2275	3288	2781	85
HAc 0,5M 90°C 24h 200mL	860	2026	1443	44

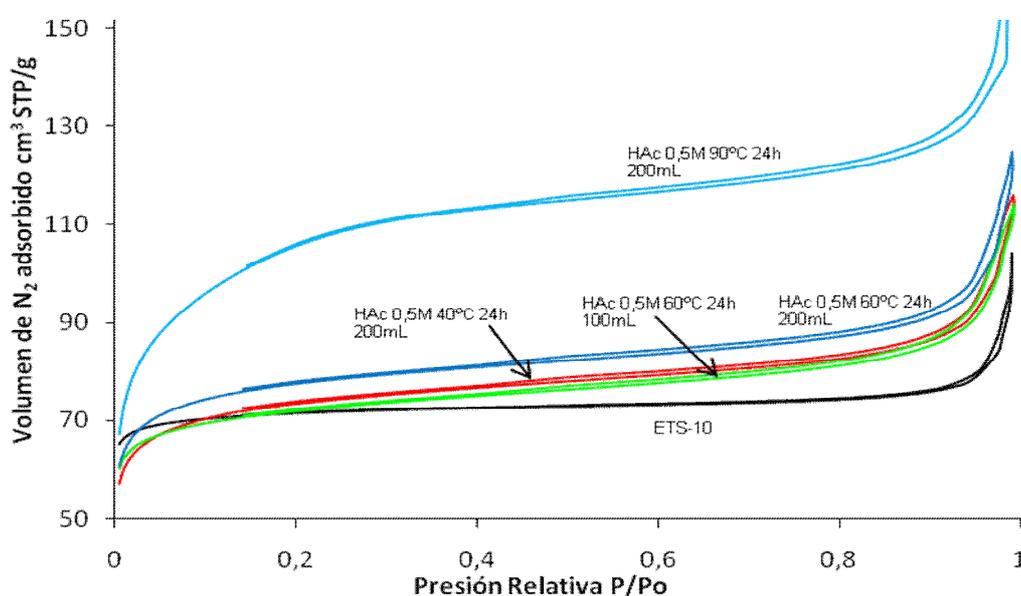


Figura 18: Influencia de la temperatura de reacción en las isothermas de adsorción de N₂

Tabla 8: Características texturales de ETS-10 modificado con ácido acético 0,5M

Muestra	S _{bet} (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	V _{microporos} (cm ³ /g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,7	18,4
HAc 0,5M 40°C 24h 200mL	252	0,16	0,08	47	53	8,1	8,7
HAc 0,5M 60°C 24h 100mL	224	0,16	0,09	47	53	8,7	9,1
HAc 0,5M 60°C 24h 200mL	246	0,17	0,09	47	53	8,5	9,1
HAc 0,5M 90°C 24h 200mL	364	0,22	0,07	70	30	6,5	7,3



- Influencia del tiempo de reacción

Para estudiar la influencia del tiempo de reacción en la estructura interna del titanosilicato, comparamos los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas con HAc 1M a 60 °C a distintos tiempos.

Puede observarse en la figura 19, como hemos comentado anteriormente, que para el tratamiento del titanosilicato durante 24 horas se produce la aparición de un nuevo pico que parece corresponder con el de la anatasa.

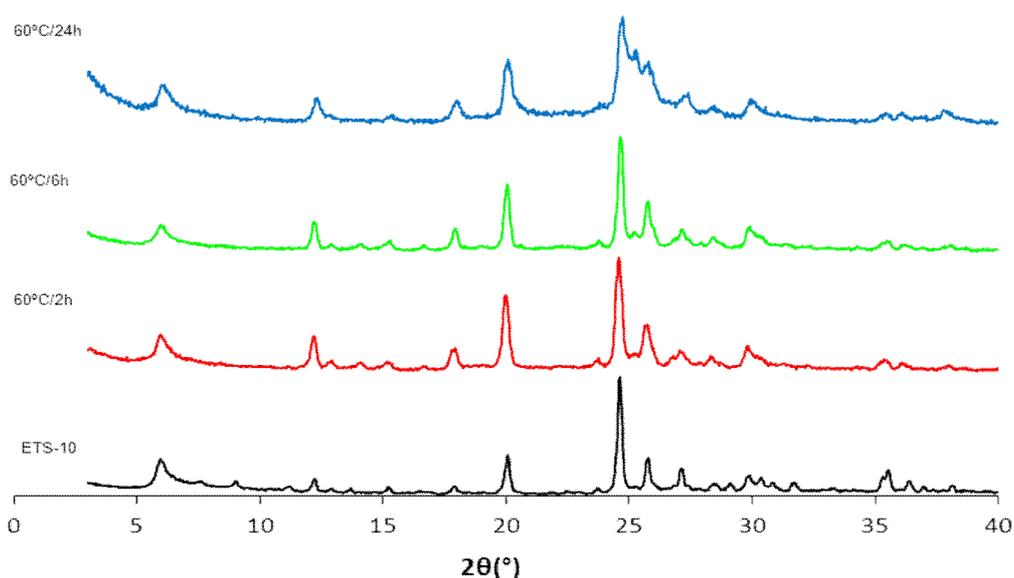


Figura 19: Estudio de la influencia de la temperatura de reacción mediante XRD

Tabla 9: Estudio de la cristalinidad de ETS-10 modificado con ácido acético 1M a 60 °C

Muestra	Intensidad			Cristalinidad relativa (%)
	20°	25°	Media	
ETS-10	1648	4885	3266	100
HAc 1M 60°C 2h 200mL	2073	3063	2568	78
HAc 1M 60°C 6h 100mL	2246	3740	2993	91
HAc 1M 60°C 24h 100mL	964	1484	1224	37

De nuevo se puede comprobar que los valores más bajos de cristalinidad relativa se obtienen en el mismo caso que en el que se modifica la estructura



interna, es decir, para el tratamiento de 24 h de duración. Precisamente es con este tratamiento con el que se obtienen una mayor superficie BET, un mayor volumen de poros y unas mayores aperturas de microporos como pueden comprobarse en la tabla de características texturales que se muestra a continuación.

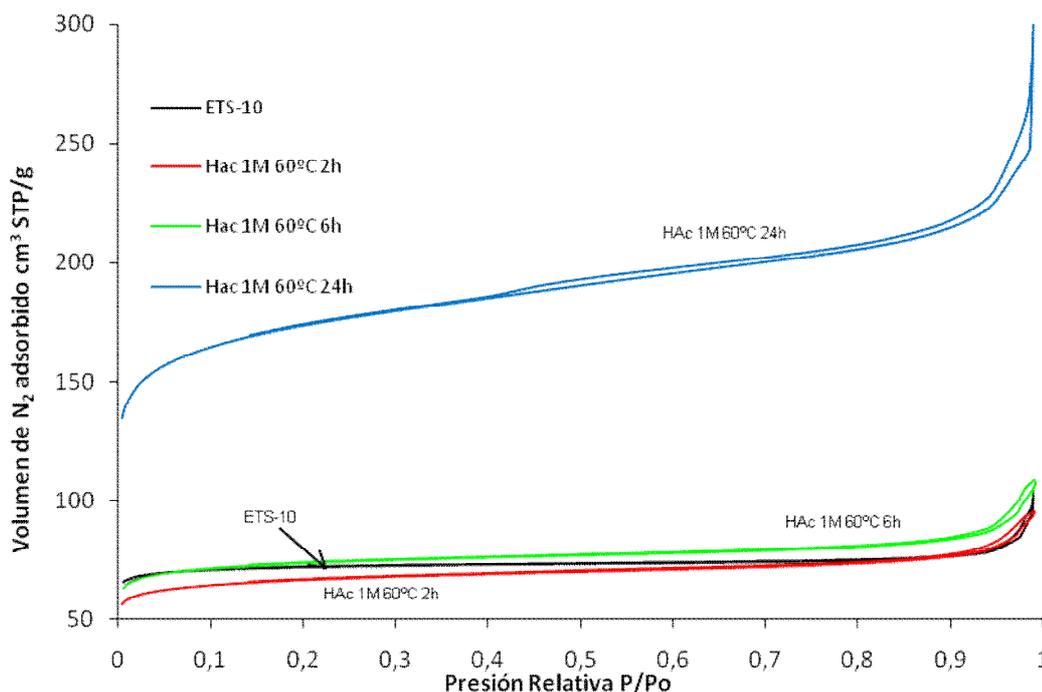


Figura 20: Influencia de la temperatura de reacción en las isotermas de adsorción de N₂

Tabla 10: Características texturales de EST-10 modificado con ácido acético 1M a 60 °C

Muestra	S _{bet} (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	V _{microporos} (cm ³ /g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,7	18,4
HAc 1M 60°C 2h 200mL	218	0,14	0,08	40	60	7,5	8,1
HAc 1M 60°C 6h 100mL	248	0,15	0,09	39	61	8,9	9,6
HAc 1M 60°C 24h 100mL	594	0,38	0,18	54	46	8,6	8,9



3.3. Membranas mixtas ETS-10 mesoporizado/polisulfona

La separación de la mezcla O_2/N_2 es una de las más estudiadas en bibliografía [25,26]. Las membranas poliméricas no suelen dar buenas selectividades en la separación de aire, ya que, se debe tener en cuenta que la mezcla O_2/N_2 es muy difícil de separar debido a la similitud de tamaños de ambas moléculas (diámetro cinético del oxígeno 3,46 Å y del nitrógeno 3,64 Å), lo que hace necesario conseguir un efecto de “tamizado molecular” en el material de la membrana.

La mayor área BET conseguida se ha obtenido con los cristales de ETS-10 tratados con ácido acético 1M a 60 °C y 24 h, por lo que las membranas se prepararon sólo con este material. El estudio de su comportamiento en la separación de O_2/N_2 y otras mezclas de gases se está realizando en el laboratorio del grupo de investigación.



4. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se han estudiado métodos de tratamiento del titanosilicato ETS-10 microporoso para la obtención de mesoporos en su estructura aumentando su área BET causando daños mínimos en su estructura de partida. Posteriormente el mejor tratamiento ha sido aplicado a la preparación de membranas mixtas para la separación de O₂/N₂.

Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Se ha llevado a cabo el tratamiento químico de cristales de ETS-10 con diferentes reactivos consiguiendo un aumento importante de la mesoporosidad de la muestra de partida. Para la caracterización de las muestras se han utilizado técnicas de XRD, Adsorción de N₂, TEM y SEM

2. Se ha comprobado que las muestras tratadas con ácido acético son las que mejores resultados han dado. Puede concluirse que después de los tratamientos realizados al titanosilicato, la cristalinidad relativa de las muestras disminuye, aumentando la superficie específica del material, como se observa en la figura 21.

MUESTRA	S _{BET} (m ² /g)	% C.R
HAc 1M 60° 24h	593,6	37
HAc 0,5M 90° 24h 200mL	362,7	44
HAc 1M TAMB 1SEM	305,5	74
HAc 0,1M 60° 24h 100mL	303,5	98
ETS-10	228,9	100

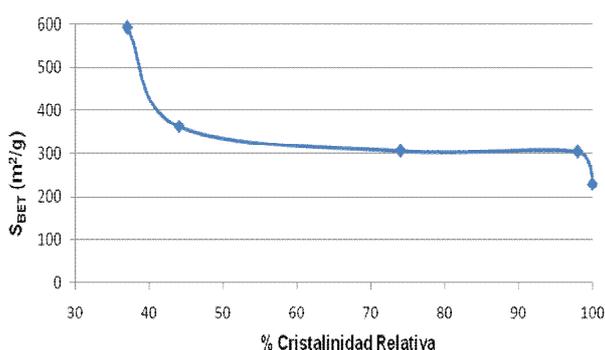


Figura 21: Relación de la superficie específica con la cristalinidad de las muestras detalladas en la tabla adyacente



3. Las mejores condiciones para la creación de mesoporos son 60°C, reflujo y 24 h de reacción, porque con temperaturas más altas la estructura se ve claramente modificada y con tiempos de reacción más cortos no se consiguen apenas mejoras en las propiedades texturales. Por ello, se ha elegido estos materiales para la preparación de membranas mixtas para la separación de O₂/N₂.

Según los resultados obtenidos, sería interesante en el futuro preparar membranas mixtas utilizando los materiales de ETS-10 con mayor mesoporosidad generados en este proyecto, a la vez que sería muy interesante utilizar estas membranas mixtas en la separación de mezclas de O₂/N₂ y otros gases de interés industrial y ambiental.



5. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Gonzalvo, P; Proyecto Final de Carrera. "Preparación de materiales nanocarbonosos, nanotubos y nanofibras de carbono, sobre el titanosilicato microporoso ETS-10 modificado por intercambio iónico", Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, 2008.
- 2.- Tiscornia, I.; Irusta, S., Prádanos, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Santamaría, J., "Preparation and Characterization of Titanosilicate Ag-ETS-10 for Propylene and Propane Adsorption", J. Phys.Chem.C.111,2007,4702-4709
- 3.- Lin, Z.; Ferreira, A.; Rocha, J.2003.Synthesis and structural characterization of novel tin and titanium potassium silicates $K_4M_2Si_6O_8$. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 175:258-263.
- 4.- Tiscornia, I.; Irusta, S.; Venturini, M.E.; Blanco, D.; Téllez, C.; Santamaría, J.; Coronas, J., Preparation and characterization of titanosilicate Ag-ETS-10. In Advanced Micro- and Mesoporous Materials, K. Hadjiivanov, V. V., S. Mintoya, G. Vayssilov, Ed. Heron Press: Sofia, 2008; Vol.1, pp 87-96.
- 5.- Tavolaro, A.; Drioli, E., "Zeolite membrane", Adv. Mater. 11,1999, 975-996.
- 6.- Rocha, J.; Lin, Z.; "Microporous mixed octahedral-pentaedral-tetrahedral framework silicates", Reviews in Mineralogy & Geochemistry 57, 2005, 173-201.
- 7.- Rocha, J.; Anderson, M.; "Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral frameworks oxides", Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 801-818.
- 8.- Kuznicki, S.; "Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites", United States Patent 4 938 939, 1990.



- 9.- Turta, N.A., Luca, P.D., Bilba, N., Nagy, J.B. and Nastro, A., "Synthesis of titanossilicate ETS-10 in presence of cetyltrimethylammonium bromide", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 112, 425-431.
- 10.- Pavel, C.C., Palkovits, R., Schuth, R., Schuth, F. and Schmidt, W., J., "The benefit of mesopores in ETS-10 on the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime", *J. Catal.*, 2008, 254, 84-90.
- 11.- Anderson, M.; Terasaki, O.; Oshuma, T.; Malley, P.; Philippou, A.; MacKay, S.; Ferreira, A.; Rocha, J.; Lindin, S.; "Microporous titanossilicate ETS-10: a structural survey", *Philos. Mag. B* 71, 1995, 813-841
- 12.- Groen, J. C.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J., "Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2121–2131.
- 13.- Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Moulijn, J.A.; Perez-Ramírez, J., "On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 69, 29–34.
- 14.- Hartmann M., "Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 5880-5882.
- 15.- Tao, Y.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K.; Mesopore - modified zeolites: preparation, characterization and applications. *Chem. Rev.* 2006, 106, 896-910
- 16.- Lv, L.; Zhou, J. K.; Su, F. y Zhao, X. S.* "Local Structure Changes of Microporous Titanossilicate ETS-10 upon Acid Treatment", *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 773-778.
- 17.- Pavel, C.C. y Schmidt, W.,* "Generation of hierarchical pore systems in the titanossilicate ETS-10 by hydrogen peroxide treatment under microwave irradiation", *Chem. Commun.*, 2006, 882-884.



- 18.- Takao Masuda , Shu-hei Otani , Toshiro Tsuji , Masahiro Kitamura , Shin R. Mukai “Separation and Purification Technology” 32 (2003) 181_/189
- 19.- Rubio, C; Proyecto Final de Carrera “Hinchamiento y deslaminación de un titanosilicato microporoso laminar”, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, 2008
- 20.- Gazol Burgos.C, Proyecto Fin de carrera "Síntesis y modificación del titanosilicato microporoso laminar JDF-L1", Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, 2007.
- 21.- Ambroj Villanueva, D., Proyecto Fin de Carrera "Síntesis, hinchamiento y exfoliación del titanosilicato microporoso AM-4", Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, 2009.
- 22.- Sebastián V., Díaz, I., Téllez, C., Coronas, J., Santamaría, J. (2008): “Spheres of Microporous Titanosilicate Umbite with Hierarchical Pore Systems”, Adv. Funct. Mater., 2008, 18, 1314-1320.
- 23.- Zhang B., Davis, S.A., Mann, S., “Starch Gel Templating of Spongelike Macroporous Silicalite Monoliths and Mesoporous Film”, Chem. Mater., 2002, 14, 1369-1375.
- 24.- Casado, C.; Amghouz, Z.; García, J.; Boulahya, K.; González-Calbet, J.; Téllez, C.; Coronas, J., “Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources”, Mat. Res. Bull., 2009, 44, 1225–1231.
- 25.- Reid, B.D.; Ruiz-Trevino, F.A.; Musselman, I.H.; Balkus, K.J. Jr., Ferraris, J.P., “Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41”, Chem. Mater., 2001, 13, 2366-2373.
- 26.- Zhang, Y.; Balkus, K.J. Jr.; Musselman, I.H.; Ferraris, J.P., “Mixed-matrix membranes composed of Matrimid(R) and mesoporous ZSM-5 nanoparticles”, Membr. Sci., 2008, 325, 28–39.



27.- Mark E.Davis "Ordered porous materials for emerging applications" Chem. Engin., 2002, 417, 813-821