
ANEXOS



I. Zeolitas

I.I. Generalidades sobre las zeolitas

El término zeolita, acuñado por Cronstedt en 1976, se utiliza para designar a una familia de minerales que poseen la capacidad del intercambio iónico y la adsorción reversible del agua. Propiedad que dio origen a su nombre, en griego: zeo, que ebulle, y lithos, piedra.

Este término actualmente engloba no solamente a las naturales sino también a los minerales sintéticos que presentan comunes características estructurales. Existen 165 tipos diferentes de zeolitas según la International Zeolite Association [46].

Su estructura consta de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co...$), generalmente Si o Al, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno (Figura I). Este esqueleto cristalino forma canales de tamaño nanométrico en los que se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La superficie interna de estos materiales es mucho mayor que la externa debido a la presencia de microporos; éstos son abiertos y permiten la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que le rodea. Esta transferencia se ve limitada por el diámetro de poro, ya que no pueden entrar en el espacio intraporoso aquellas moléculas que superen cierto valor de tamaño de poro, el cual es distinto para cada tipo de zeolita.

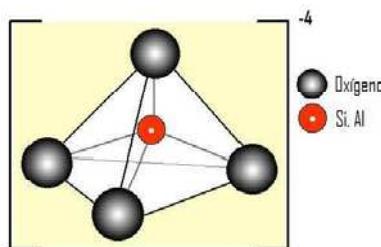


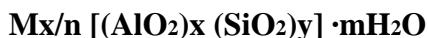
Figura I:Tetraedro TO_4

La fórmula química general de las zeolitas es:



donde M es el cation de valencia n ($x > 0$), T son los elementos del material cristalino y A, pares iónicos, moléculas de agua u otras ($z > 0$).

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Al ser este último trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen cargas negativas en la estructura que son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando los espacios intracristalinos de estos aluminosilicatos. Para este caso la fórmula química es:



donde M es un cation que compensa la carga dentro de la estructura (generalmente Na), x e y el número de moléculas de AlO_2 y SiO_2 y m el número de moléculas de agua. En función de la relación Si/Al la zeolita tiene características diferentes, como su estabilidad en medios ácidos o su carácter hidrofílico. A mayor relación Si/Al, más estabilidad tiene la zeolita en medio ácido y menor es su hidrofilicidad ya que, a menor cantidad de Al, se tienen menos cargas negativas, y por tanto, menor atracción hacia los dipolos de la molécula de agua. Así, la Zeolita A (Figura II), con menor relación Si/Al, es la más hidrofílica de las zeolitas, mientras que la silicalita, con una relación Si/Al de infinito ya que solo consta de Si, es la más hidrofóbica y la más estable en medios ácidos.





Figura II: Tipos de zeolitas según su relación Si/Al

En general, las zeolitas se caracterizan por un tamaño de poro similar al de las moléculas, una alta estabilidad química y térmica, que va desde 200 °C a más de 1000 °C, alta capacidad de intercambio iónico (hasta 650 m_{eq}/100 mg), elevada superficie específica y propiedades de adsorción y catalíticas. Se clasifican por su tamaño de poro en: muy grande ($d_{\text{poro}} > 9 \text{ \AA}$), de poro grande ($6 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 9 \text{ \AA}$), de poro mediano ($5 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 6 \text{ \AA}$) y de poro pequeño ($d_{\text{poro}} < 5 \text{ \AA}$).

I.II. Síntesis de zeolitas

En la Figura III se muestra un esquema del mecanismo de síntesis de las zeolitas. El gel inicial generalmente está formado por una disolución de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio. En el seno de este gel se produce una reacción de polimerización formando moléculas grandes (cadenas y ciclos) a partir de moléculas más pequeñas de los aluminatos y silicatos. El tamaño y la estructura de las especies que polimerizan están controlados por la composición y la estructura del gel, de forma que los cambios en la composición química y en el peso molecular de las especies iniciales en las disoluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y, por tanto, a diferencias en las zeolitas producidas.

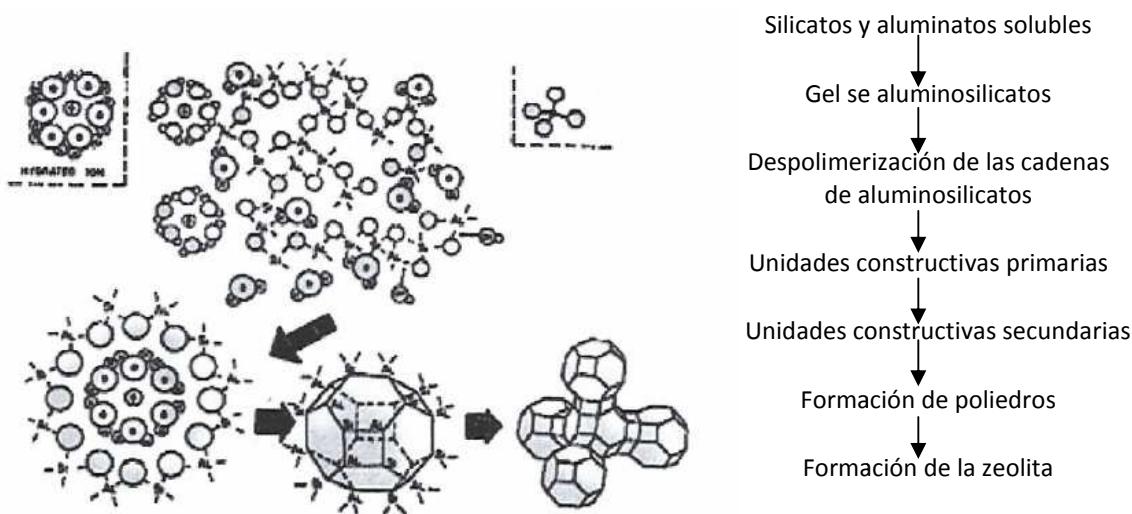


Figura III: Esquema del mecanismo de síntesis de zeolitas[47]

Posteriormente los iones sodio y los componentes aluminato y silicato se unen ordenadamente formando un cristal. Este proceso es posible gracias a la despolimerización del gel por medio de los iones hidroxilo (OH⁻) y por el calentamiento de la mezcla. Como resultado se obtienen las unidades de construcción primarias que se reordenan en torno a las especies hidratadas para dar las unidades de construcción secundarias. Seguidamente los poliedros se polimerizan obteniéndose los núcleos, pequeños cristales a partir de los cuales se forman los cristales más



grandes de zeolitas. Como producto final se obtiene un polvo de zeolita de unas pocas micras de tamaño. El proceso de nucleación depende de las condiciones de operación (principalmente concentración de los precursores y temperatura), y puede tener lugar homogéneamente (en el seno del gel, cuando la concentración de cristales es aún despreciable), o heterogéneamente, cuando existe una cantidad suficiente de superficie sólida (ya sean cristales u otros sólidos como pueden ser soportes), en contacto con el gel.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, es decir, el tipo de precursores utilizados, sus concentraciones, pH, duración de la síntesis, temperatura y concentración de los promotores que se introduzcan. La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los elementos que no hayan reaccionado. Dependiendo de la relación de molaridad inicial $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se puede predecir el tipo de zeolita que se obtiene. Se añade en muchos casos un agente estructurante, el cual se sitúa en las intersecciones de los poros dando lugar a un ordenamiento característico y por lo tanto, a una estructura cristalina determinada [48].

Los autoclaves donde se lleva a cabo la síntesis hidrotermal de zeolitas son los esquematizados en la Figura IV:, fabricados en acero inoxidable con interior de teflón, con el fin de soportar altas presiones y disoluciones altamente corrosivas respectivamente.

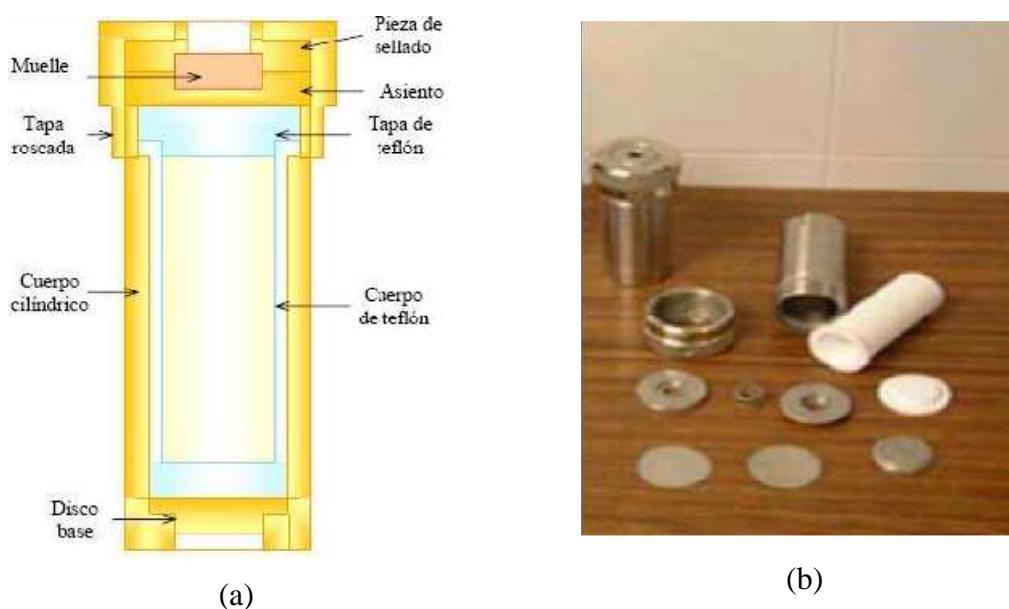


Figura IV: (a) Esquema del autoclave; (b) Piezas que forman el autoclave

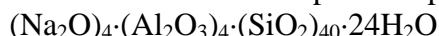
El recipiente de teflón de 43 cm^3 es el que se encuentra en contacto con el gel de síntesis. Las piezas metálicas son: recipiente cilíndrico que contiene el vaso de teflón con base móvil para la fácil extracción del vaso; tapa rosada para el sellado del autoclave, disco metálico de ruptura y otro anticorrosión y dos piezas que encierran un muelle que permite soportar una sobrepresión máxima de 120 bares.

I.III. Mordenita

La Mordenita fue sintetizada por primera vez por R.J. Leonard en 1927 aunque no fue hasta 1948 cuando R.M. Barrer logró obtener una Mordenita de alta calidad. Ésta fue obtenida a partir de una disolución acuosa de aluminato de sodio con carbonato de sodio más gel de ácido con sílice y alcanzando temperaturas superiores a

300 °C. Desde entonces se han realizado numerosos estudios acerca de este mineral, siendo una de las zeolitas más estudiadas.

Cada celda unidad se representa por la siguiente fórmula química:



Su estructura microporosa presenta dos tipos de canales orientados en la misma dirección *c* con distintas dimensiones (0,70 x 0,65 nm y 0,57 x 0,26 nm), pero tan sólo el de mayores dimensiones presenta accesibilidad para separación molecular (Ver Figura V).

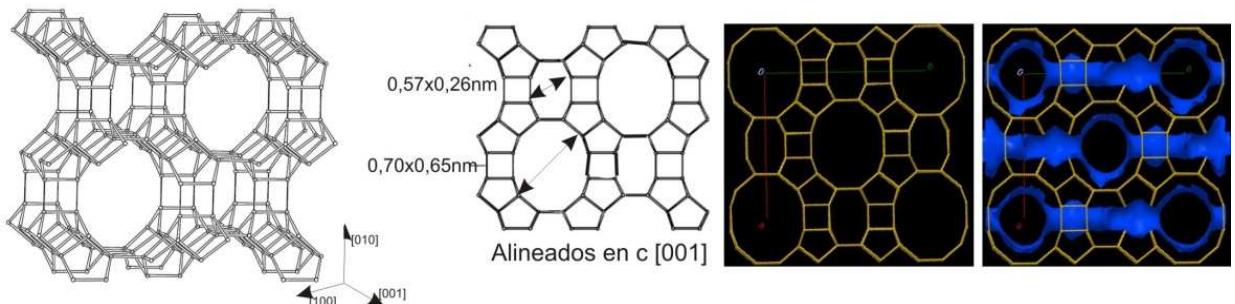


Figura V: Estructura tridimensional de Mordenita junto con las dimensiones de sus canales

Las aplicaciones de la Mordenita son amplias, aunque destaca su uso como material para intercambio iónico y tamiz molecular.

I.IV. ETS-10

ETS-10 es un titanosilicato microporoso descubierto por Engelhard Corporation. y sintetizado por primera vez por S. M. Kuznicky en 1989 [49]. Está compuesta por tetraedros de SiO_4 y octaedros de TiO_6 , perteneciente a la familia de OPT (octahedral-tetrahedral framework oxides) unidos a través de átomos de oxígeno. Está constituido por cadenas O-Ti-O-Ti-O infinitamente largas que definen filas rodeadas de anillos de SiO_4 . Estas filas se empaquetan de forma perpendicular una a otra, resultando generalmente en la formación de poros de doble tamaño como defectos. La estructura porosa tridimensional está definida por anillos de 12 miembros (12 átomos de Si), generando un sistema de canales paralelo al eje [100] de 0,49 x 0,76 nm [50] (Figura VI).

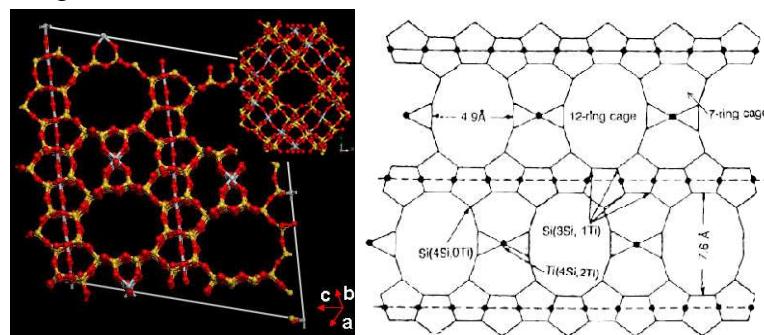


Figura VI: Estructura microporosa de ETS-10 (rojo: O; amarillo: Si; gris: Ti)

Cada octaedro de titanio genera dos cargas negativas, que son compensadas con cationes sodio y potasio. Su fórmula empírica puede definirse como $(\text{Na}, \text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$.

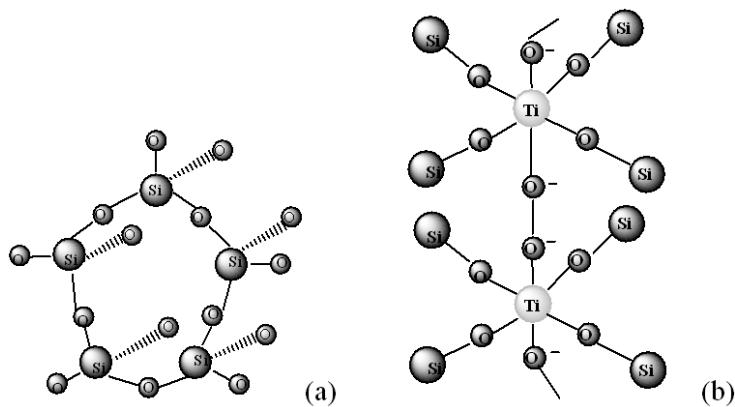


Figura VII: Principales grupos en la estructura de ETS-10: a) Anillo de 5 miembros de octaedros SiO_4 , b) Dímero del octaedro de TiO_6 .

Este tipo de red, le proporciona una excepcional capacidad como adsorbente de iones de metales pesados en soluciones acuosas. Además de presentar un excelente comportamiento en aplicaciones fotocatalíticas, como protector contra la fotodegradación de moléculas más pequeñas que difunden dentro de su estructura porosa.

II. Principios básicos y posibilidades de la funcionalización

En general, la superficie de materiales inorgánicos [51], [52] (zeolitas, zeotipos, óxidos, metales, sales inorgánicas terciarias, vidrio inorgánico, mesoporosos) se compone principalmente de grupos hidroxilo (Figura VIII) con el fin de minimizar la energía libre del sistema. Por lo tanto, la unión de grupos orgánicos en la superficie comúnmente se basa en la reactividad y flexibilidad de los grupos hidroxilos. Los grupos hidroxilo superficiales aparecen como hidróxidos metálicos M-OH (Si-OH, OH-Al, Ti-OH etc) susceptibles de la química orgánica de R-OH, (sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo y compuestos alcoxi, la hidrólisis, la adición nucleofílica de isocianatos y esterificación) y de las interacciones moleculares como se muestra esquemáticamente en la Figura IX.

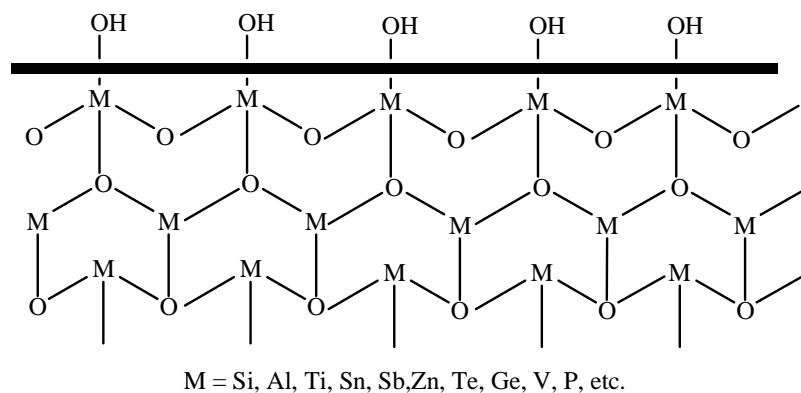


Figura VIII: Esquema de la superficie del cristal microporoso

En particular, las reacciones de sustitución y de adición (es decir, uniones covalentes) son los mejores candidatos por el valor de las energías de enlace [53] y por asegurar la estabilidad química a largo plazo en condiciones de explotación de la pila de combustible.

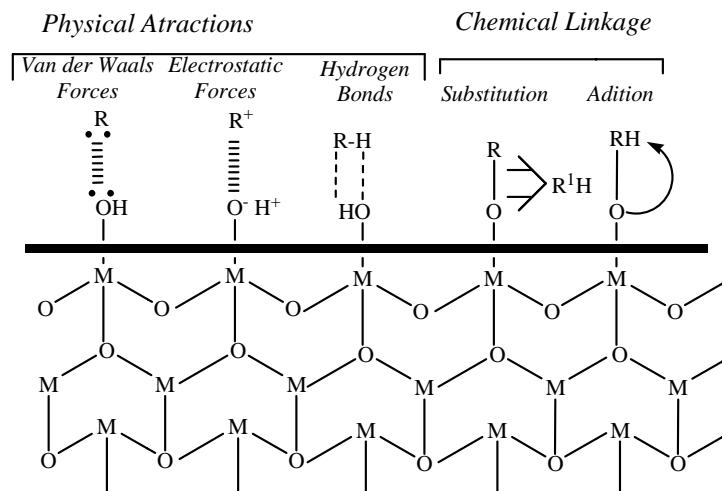


Figura IX: Interacciones orgánico-inorgánico por los grupos hidroxilos superficiales

La Tabla I incluye un gran número de procedimientos de funcionalización en el que se usan organosilanos [54], [55] como linkers químicos para unir un grupo funcional (R) a los grupos hidroxilo de la superficie del cristal.

Tabla I: Posibilidades de funcionalización orgánica de la superficie de cristales microporosos por interacciones físicas y químicas

Attachment type	Way No.	Name of interaction	Organic linker	Media	Type of linkage between surface and organic linker	Examples of linkers	Ref.
Physical	1	Van de Walls forces	Any	Organic solvent	N.A.		[53]
	2	Electrostatic forces	Any	Organic solvent	N.A.		[53]
Chemical	1	Hydrogen bonding	Any protic R-H, R-O, R-N, R-F	Water and protic Solvents	Hydrogen bond -M-OH- -H-R		[56]
	2	Covalent bond: Nucleophilic substitution by Halide	Halides R-X (X:Cl, Br, I)	Aprotic solvent	Ether type linkage -M-O-R	Alkyl halides, Halide silanes, (Chloro-silanes) Halide salts.	[57]
	3	Covalent bond: Nucleophilic substitution by alkoxy	Alcoxy R-OR	Aprotic solvent	Ether type linkage -M-O-R	Alkyl alkoxy Alkoxy silanes Acyloxy silanes Acetoxy silanes	[57] [58] [54]
	4	Covalent bond: Alkoxy Hydrolysis (By previous hydrogen bonding)	Any hydrolysable (Alkoxy, Acetoxy, chloro and amines)	Water and protic Solvents	Ether type linkage -M-O-R	Alkyl alkoxy, acetoxy, chloro and amines. Alkoxy, acetoxy acyloxy and amine silanes	[54] [55]
	5	Covalent bond: Addition of isocyanate	Isocyanates R-N=C=O	Aprotic solvent	Urethane type linkage -M-O-(C=O)-NH-	diisocyanates, isocyanate silanes	[59]
	6	Covalent bond: Esterification by acid media or catalyzed	Esther and epoxies R-O-R	Protic or aprotic Solvent	Hydroxy ether type linkage -M-O-CH2-(HC-OH)-	Alkyl and acyl esters, alkyl and acyl epoxides. Esters and epoxy silanes.	[60]

II.I. Funcionalización con organosilanos

Los productos químicos basados en silicio (monómeros y polímeros) presentan importantes diferencias físicas y químicas en comparación con sus análogos químicos a base de carbono. En particular, los agentes de acoplamiento del silano, responden a la fórmula general que se muestra en la Figura XI, por lo general presenta dos tipos de grupos funcionales como se expone a continuación. “X” indica un grupo hidrolizable normalmente alcoxi, aciloxi, halógeno o una amina. Cuando la hidrólisis se lleva a cabo, los grupos silanoles susceptibles a la condensación reaccionan con la superficie de los cristales formando un enlace siloxano (ver Figura XII). A pesar de que los silanos haluro (es decir, normalmente clorosilanos) son más reactivos que alcoxi-silanos, los últimos son preferidos por su estabilidad química a la hidrólisis en presencia de vapores de agua, incluso a niveles traza [55]. Los alcoxi-silanos han sido bien investigados y comercializados ampliamente. Se pueden presentar uno, dos o tres grupos alcoxi hidrolizables (mono, di y tri-alkoxysilanes), y el grupo R puede estar unido a uno o dos (silano dipodal) átomos de silicio (ver Figura XIII).

Por otra parte, el grupo R es un radical orgánico no hidrolizable que normalmente posee la funcionalidad que ofrece las propiedades deseadas [55]. Como resultado final, la superficie del sustrato inorgánico puede ser completamente modificada (características de adherencia, propiedades catalíticas, los coeficientes de partición) [54], [61]. Para la aplicación deseada, la modificación de la superficie con grupos



orgánicos permite, entre otros, el enlace covalente con materiales poliméricos específicos.

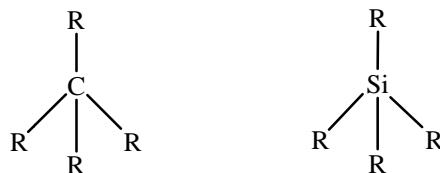


Figura X: Compuestos químicos análogos basados en carbon y silicio

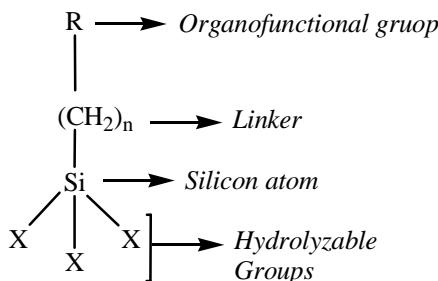


Figura XI: Fórmula general de un organosilano

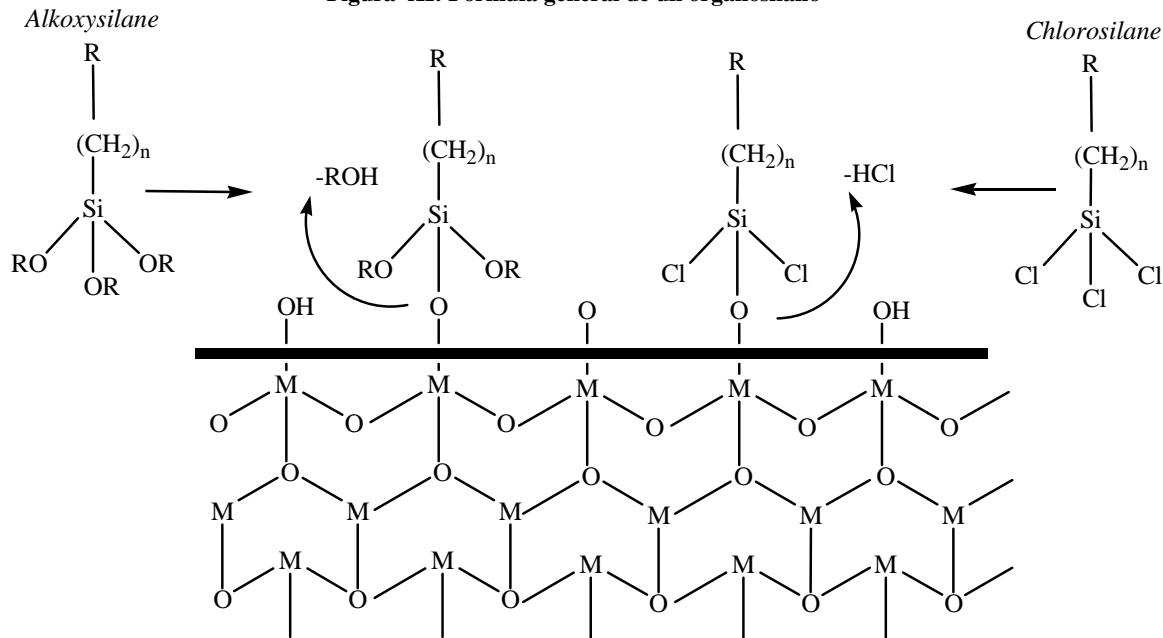
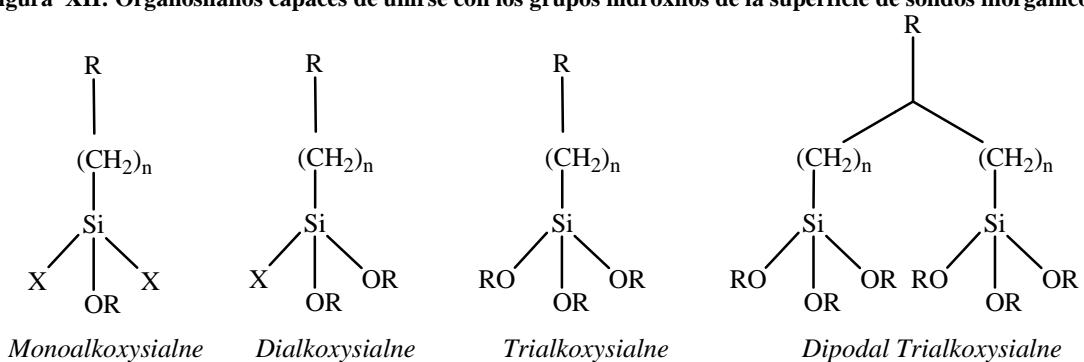


Figura XII: Organosilanos capaces de unirse con los grupos hidroxilos de la superficie de sólidos inorgánicos



R = Alkyl, acyl, organic functional group, halogen, hydrogen or metal
 X = Alkyl, acyl, organic functional group, halogen, hydrogen or metal

Figura XIII: Tipos de alkoxysilanos



Los alkoxy silanes y trialkoxysilanes se utilizan principalmente debido a la simplicidad de síntesis y su alta reactividad [62]. En particular, 3-methyltrialkoxy silane y 3-ethyltrialkoxy silane (ver Figura XIV) han sido ampliamente citados en la literatura para la funcionalización de superficies de materiales que contienen grupos hidroxilo terminales (vidrio, óxidos metálicos, metales, sales inorgánicas, polímeros, etc)

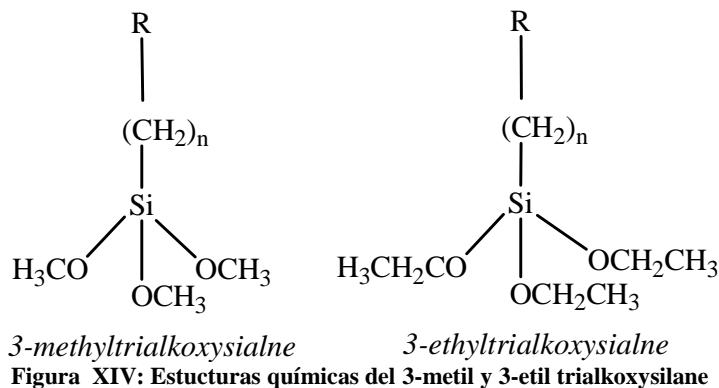


Figura XIV: Estructuras químicas del 3-metil y 3-etil trialkoxysilane

El acoplamiento de alkoxy silanes en materiales inorgánicos puede llevarse a cabo en condiciones anhidro (es decir, método de grafting o método en seco [63]) o en presencia de agua (es decir, método de filming o método húmedo [63]).

II.II. Método de grafting

El método de grafting o sustitución nucleofílica directa ocurre cuando se forma el enlace siloxano para producir un alcohol en condiciones anhidras, como se puede ver en la Figura XV. La principal ventaja sobre el método húmedo es que no hay riesgo de polymerización del organosilano.

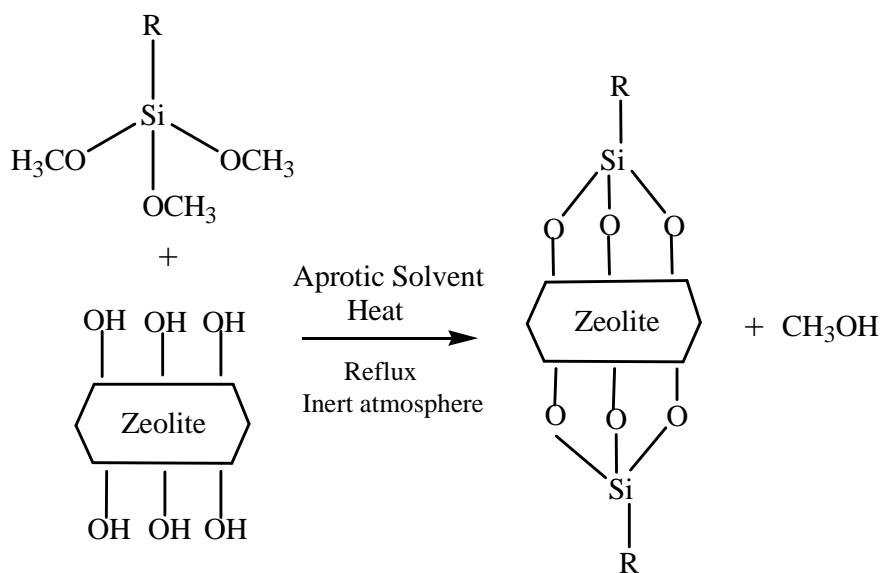


Figura XV: Etapa de la reacción de funcionalización sobre materiales inorgánicos por el método de grafting.

II.III. Método de Filming

El acoplamiento por medio del método de filming se produce debido a la presencia de agua (humedad, pureza solvente, la superficie de absorción) en el medio de reacción que provoca la hidrólisis de los grupos alkylalcoxy [64]. El grado de polymerización del organosilano (por hidrólisis-condensación) se determina por la cantidad de agua disponible y el sustituyente orgánico. Si el silano se agrega al agua y

poseen una baja solubilidad, se favorece un alto grado de polimerización. Por otro lado, la presencia de grupos butilo terciario o fenilo favorece la formación de grupos estables silanol monomérico. El espesor de la capa de poli-siloxano también está determinado por la concentración del organosilano. Aunque una sola capa es generalmente deseada, los resultados de varias capas de adsorción de las soluciones de uso común. La orientación de los grupos funcionales es generalmente horizontal, pero no necesariamente plana, en la superficie del sustrato. La formación de enlaces covalentes presentan un cierto grado de reversibilidad.

En la Figura XVI se muestra el esquema de las diferentes etapas del método de filming. La hidrólisis y la etapa de condensación se realizan generalmente a valores de pH entre 4 y 7, para controlar el grado de polimerización del organosilano. Las interacciones moleculares por los puentes de hidrógeno entre ambos tipos de grupos silanol están sometidas a una serie final de curado para la formación de enlaces de Si-O-Si o M-O-Si.

El método de filming presenta las siguientes ventajas frente al método de grafting:

- Se pueden usar muchos disolventes polares y no polares
- La formación de enlaces de hidrógeno a temperatura ambiente puede tener lugar bajo determinadas condiciones, con la consiguiente reducción en el consumo de energía
- La red de siloxano envuelve la superficie inorgánica que la hace más difusa determinadas condiciones, por ello se puede cargar una cantidad mayor de grupos orgánicos.
- Las estructuras finales son relativamente libres de defectos y auto-curación porque las estructuras de destino son termodinámicamente más estables en el sistema. Por lo tanto se logra una mayor reproducibilidad con esta técnica[64].

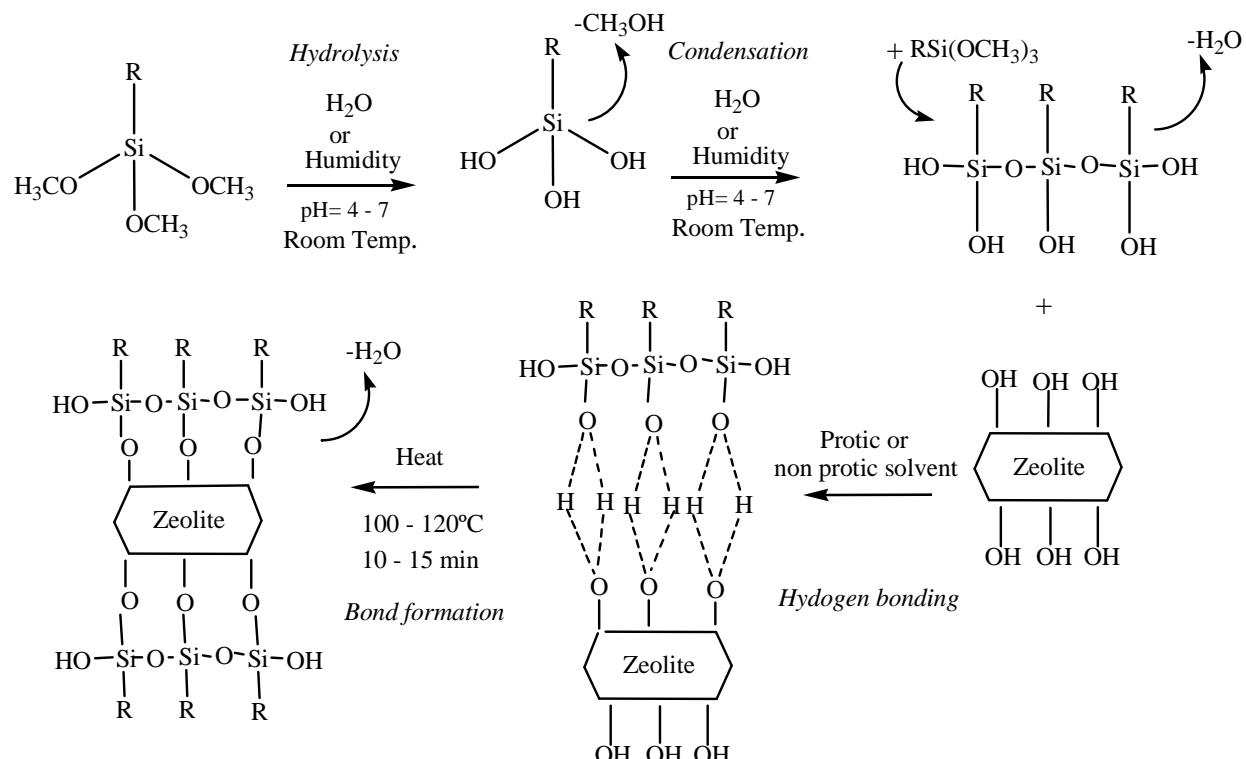


Figura XVI: Etapas de la reacción de funcionalización por el método de filming

II.IV. Materiales y productos químicos

Disolventes: Tolueno anhidro (Aldrich, 99,8 wt.%), etanol absoluto (Panreac, 99,9 wt.%), cumeno (Aldrich, 98,0 wt.%), N,N-Dimetilformamida (Aldrich, 99,0 wt.%).

Agentes oxidantes: ácido clorhídrico (Panreac, 37,0 wt.%), ácido acético glacial (Merck, 99,9 wt.%), peróxido de hidrógeno (Panreac, 33,0 wt.%).

Organosilanos: 3-Aminopropiltretoxysilano (Aldrich, 99,0 wt.%), 3-aminopropiltrimetoxysilano (Aldrich, 97,0 wt.%), 3-Mercaptopropiltrimetoxysilane (Aldrich, 98,0 wt.%), Feniltrimetoxysilane (Aldrich, 98,0 wt.%), 3-(2,3-epoxy-propoxy)propiltretoxysilane (Aldrich, 99,0 wt.%) 3-(2-Imidazolin-1-yl)propiltretoxysilane (Aldrich, 98,0 wt.%).

Zeotipos y zeolitas: K/Na ETS-10 y Na MOR.

La Tabla II muestra las principales posibilidades de funcionalizar materiales microporosos con diferentes grupos funcionales utilizando los dos métodos comentados.

Tabla II: Condiciones de los experimentos de funcionalización

Grupo funcional	Nombre (Acronimo) (Punto de ebullición)	Zeolita/ organosilano/ Disolvente (ratio molar)	Método/disolvente/ /Temperatura/tiempo de reacción	Observaciones y comentarios	Ref.
Amino	3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES) (217°C)	1/10/150	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h	El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[65] [66]
	3-Aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) (92°C)	1/10/100	Grafting/D.C.M*/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h Filming/Etanol/ T_{amb} /24h	El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[67]
Sulfon	3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) (215°C)	1/2/20	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Etanol/ T_{amb} /24h	El grupo mercapto de la superficie se oxida a grupos sulfónicos con H_2O_2 al 30 % wt a 25 °C durante 24 h. 1:20 → zeolita: H_2O_2 Relación mísica. El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[65] [68]
	Phenyl-trimethoxysilane (PTMS) (233°C)	1/2/20	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h	Para producir grupos sulfónicos en la superficie se trata con ácido sulfúrico a 80 °C durante 24 h. 4:1 → zeolita:ácido sulfúrico Relación mísica El exceso de organosilano y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[68] [40]
Epoxy	3-(2,3-epoxy-propoxy) propyltrimethoxysilane (EPTMS) (120°C)	1/2/30	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Grafting/Dioxano/Reflujo/24h	El exceso de organosilanos y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a vacío.	[69]
Imidazolium	3-(2-Imidazolin-1-yl) propyltriethoxysilane (IPTES) (134°C)	5,26 g / 2,22 moles / 250 mL	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Acetona/ T_{amb} /24h	El exceso de organosilanos y de disolvente se extrae con etanol anhidro por centrifugación. El producto sólido se seca a 100 °C.	[10]

* D.C.M = Dichloromethane



La Tabla III presenta los principales organosilanos utilizados.

Tabla III: Resumen de los principales organosilanos utilizados

Grupo funcional	Organosilano	Estructura química	Método/disolvente/ /Temperatura/tiempo de reacción
	Nombre (Acronimo) (Punto de ebullición)		
Amino	3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES) (217°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} $	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h
	3-Aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) (92°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} $	Grafting/D.C.M*/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h Filming/Etanol/ T_{amb} /24h
Sulfónico	3-Mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) (215°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \end{array} $	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Etanol/ T_{amb} /24h
	Phenyl-trimethoxysilane (PTMS) (233°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Tolueno/ T_{amb} /24h
Epoxy	3-(2,3-epoxy-propoxy) propyl trimethoxysilane (EPTMS) (120°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \end{array} $	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Grafting/Dioxano/Reflujo/24h
Imidazol	3-(2-Imidazolin-1-yl) propyltriethoxysilane (IPTES) (134°C)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{C}_3\text{H}_4\text{N} \end{array} $	Grafting/Tolueno/Reflujo/24h Filming/Acetona/ T_{amb} /24h
	imidazolin-1-yl-glycidyl propyltriethoxysilane (IGPTES)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \text{---} \text{C}_3\text{H}_4\text{N} \end{array} $	Grafting/Cumeno/Reflujo/24h

* D.C.M = Diclorometano



III. Técnicas de caracterización

III.I. Difracción de rayos X (XRD)

Una vez sintetizadas las zeolitas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para comprobar si el material sintetizado es el deseado.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado, con una longitud de onda de 0,5 a 2 Å, sobre la muestra a analizar. La difracción resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos atómicos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . Los espectros de difracción de rayos X se obtienen mediante la representación de pares de valores intensidad frente a un ángulo de difracción, y son característicos de cada sólido.

Para ello se utilizó un difractómetro de la marca Rugaku/Max System con ánodo rotatorio y un monocromador de grafito con el objeto de selección de radición $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre (1,5418 Å). Todas las muestras se midieron con un rango de ángulo de difracción de 3 a 80°.

III.II. Espectrometría de Infrarrojo (FTIR)

Para confirmar la presencia de grupos funcionales unidos a la superficie de las zeolitas se llevaron a cabo análisis de FTIR de los cristales de ETS-10 Na/K y Na-MOR y de las zeolitas funcionalizadas.

El fundamento de la técnica de espectroscopia de infrarrojo son los cambios energéticos que se producen en una determinada molécula por la transición de un estado de energía vibracional o rotacional a otro, cuando es irradiada con un haz de luz infrarroja. Este método de análisis consiste en producir una interacción entre un haz de luz infrarroja con una muestra, de modo que la muestra absorbe la radiación correspondiente a las frecuencias características de los enlaces de las moléculas que la componen.

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo VERTEX 70 con un portamuestras MKII Golden Gate ATR. Se trabajó en un rango de nº de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} con 256 scans de resolución 5 cm^{-1} en cada medida.

III.III. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se utiliza para observar los cambios de peso ocurridos durante el proceso de calcinación de distintos materiales, debidos a la descomposición de los diferentes materiales orgánicos e inorgánicos de los cuales esté formado. Mediante termogravimetría se pueden medir las variaciones de peso de una muestra mientras se aplica un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. Se utilizó un equipo modelo SDT 2960 simultaneous TGA-DTA (TA Instruments).

III.IV. Microscopía electrónica y composición elemental (SEM-EDX)

Para conocer la morfología y tamaño real de los materiales preparados se realizaron fotografías de microscopía electrónica (SEM) y análisis elemental (SEM-EDX) con un microscopio JEOL JSM-6400, capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos y generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados en tensiones de 0,2 a 40 kV. Permite observaciones de hasta 3,5 nm de resolución. Las muestras son previamente recubiertas de una delgada capa de oro para mejorar el contraste, utilizando para ello una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío, marca Balzers modelo MED 010.



III.V. Superficie de adsorción de nitrógeno (BET)

Para conocer el área superficial, área interna, área y volumen de poro de los materiales sintetizados se utilizó un equipo de adsorción de nitrógeno TriStar 3000 Gas Adsorption Analyzer (Micromeritics Instrument Corporation). Las muestras fueron previamente evacuadas a 250 °C por 8 h antes de ser sometidas al proceso de adsorción de nitrógeno.

III.VI. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Esta técnica de caracterización, también conocida como ESCA (Electrón Spectroscopy for Chemical Analysis), es una técnica de superficie y no destructiva que proporcionan información cuantitativa sobre el estado químico de todos los elementos, excepto para hidrógeno y helio. Se ha utilizado un equipo del fabricante KRATOS y el modelo utilizado es un AXIS ULTRA.



IV. Equipos para medir conductividad

IV.I. Diseño de la celda

La celda de conductividad consta de un bloque de acero cilíndrico, o autoclave, con una tapa de acero que cierra herméticamente una junta de caucho y donde puede mantenerse condiciones de temperatura y humedad controladas (Figura XVII).

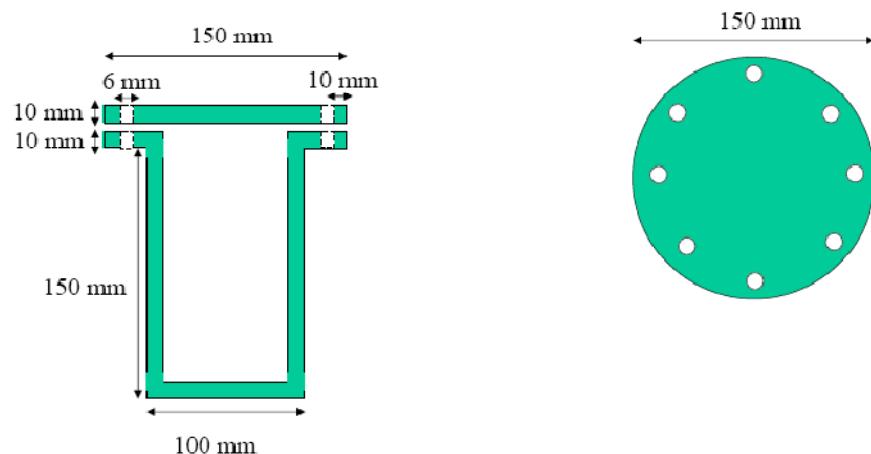


Figura XVII: Detalles de cortes frontal y transversal del autoclave utilizado como celda de conductividad.

La muestra se ubica entre dos electrodos que se presionan por medio de dos bloques de teflón cuadrados de 5 x 5 cm. El centro de las dos piezas se ha rebajado en forma circular para poder introducir otra pieza de teflón, en cada uno, donde irán los electrodos (Figura XVIII:)

Las dos piezas circulares de los electrodos tienen 13 mm de diámetro externo y 7 mm de diámetro interno. Por el medio se ha realizado un canal de 1 mm de ancho por el que se introdujo un hilo de oro que va soldado por el extremo al conector que lo une con el equipo de medida.

El electrodo está hecho todo de una pieza para evitar las soldaduras y los problemas de corrosión. Se hicieron dos electrodos de oro de 18 kilates bañados en oro de 24 kilates para evitar la posible oxidación del cobre que compone el oro base. Las dimensiones de la superficie de contacto con la muestra fueron 11 mm de diámetro externo, y 6,5 mm de diámetro, lo que le proporciona un área de contacto de $0,618 \text{ cm}^2$. La soldadura del hilo a los conectores se hizo con una aleación estaño-plata que aguanta altas temperaturas. En la Figura XVIII se pueden observar los detalles del electrodo en los bloques de teflón.

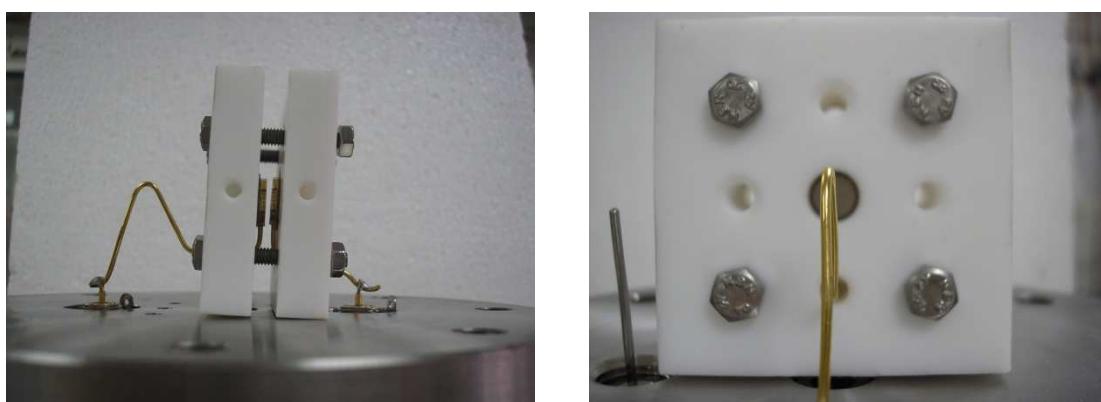


Figura XVIII: Vistas del electrodo

Por último, las piezas de teflón donde van introducidos los electrodos están unidas a la parte interna de la tapa del autoclave para poder realizar las medidas de conductividad a altas temperaturas y debido a la presencia de vapor de agua a la presión de saturación. El autoclave consta de un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable con un vaso de teflón en su interior donde se añade agua o sales para controlar la humedad; y una tapa (Figura XIX), también de acero inoxidable, a donde van unidos los dos bloques.

En la tapa de acero se ha acoplado también:

- Una válvula de alivio que soporta un rango de presión de 75 a 350 PSI. La válvula puede ser intercambiada por una espiga por la que pase una corriente del gas deseado. Por tanto, las condiciones de ensayo pueden ser a presión o en flujo.
- Un termopar para controlar la temperatura
- Dos conectores BNC especiales, marca POMONA modelo 4159 característicos por resistir altas temperaturas y por ser herméticos evitando las fugas de vapor, para conectar el autoclave con el equipo de medida por medio de cables de 1 m de longitud.



Figura XIX: Diseño y accesorios de la tapa de la autoclave

IV.II. Preparación de la pastilla

Se elaboraron pastillas de 13 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor de 200 mg, compuesta por 90 % de la zeolita correspondiente y 10b% en peso de ligante PVDF (Fluka). La pastilla fue compactada en una prensa con 10 ton de presión, durante 5 minutos (Figura XX).



Figura XX: Muestra de una pastilla de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor de zeolita

IV.III. Variación de la temperatura y humedad

La pastilla o membrana se introdujo en el autoclave diseñado y en función de las condiciones de humedad se procede del siguiente modo:

- Si la medida es al 100% de saturación de agua se introducen 100 mL de agua destilada.
- Si las medidas son en seco se deja la celda abierta durante toda la noche en la estufa (80 °C) para evitar tener trazas de agua.
- Si se desean simular las condiciones de una pila de combustible se requiere de un flujo con una fracción molar del 5% de agua. La válvula de seguridad se sustituye por una espiga, por la que se hace pasar una corriente de nitrógeno saturada en agua a 33 °C para obtener, según la ecuación de Antoine, una presión parcial del 5% de agua, que barre todo el interior de la celda de conductividad.

Se cierra el autoclave se introduce en un baño termostático Lauda Proline P126 y se mide la conductividad variando la temperatura de 30 a 180 °C.

IV.IV. Espectroscopía de impedancia compleja

Las medidas eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo y/o material electrolítico, son normalmente realizadas con celdas que constan de dos electrodos idénticos conectados o depositados sobre ambas caras de la muestra, tal y como la celda de conductividad que se ha utilizado en este proyecto. El modo de operación general consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) a los electrodos y observar su respuesta. Se asume que estas propiedades son invariables con el tiempo y para determinar estas propiedades, sus interrelaciones y sus dependencias con variables controlables como la temperatura o presión son estudiadas.

Una gran cantidad de procesos microscópicos tienen lugar a través de la celda cuando es estimulada eléctricamente y, por lo tanto, dan lugar a la respuesta eléctrica final. Estos procesos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores electrónicos y la transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito. La tasa de flujo de partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia óhmica de los electrodos, electrolito y de la interfase de éstos. Esta corriente puede estar impedida por anomalías en la estructura o por defectos en el seno de los materiales. Se asume que la interfase electrodo/electrolito es perfectamente lisa, con una orientación cristalográfica. Pero en realidad, está llena de defectos estructurales, cortocircuitos y circuitos abiertos y, a menudo, contienen especies químicas ajenas adsorbidas que influyen en el campo eléctrico.

Existen tres tipos de estímulos eléctricos que se usan en la espectroscopía de impedancia. El utilizado en este estudio es el más común y estándar. Consiste en medir la impedancia directamente en función de la frecuencia aplicada obteniéndose los valores de su parte real e imaginaria para cada frecuencia. Los equipos comerciales miden la impedancia en función de la frecuencia automáticamente en rangos desde 1 mHz hasta 100 MHz. La ventaja de estos instrumentos consiste en su facilidad de manejo además de que se puede controlar el rango de frecuencia para examinar el dominio que más interese.

La impedancia (Z) es por definición un valor complejo que sólo es real cuando la fase θ es igual a 0 y entonces se tiene un comportamiento totalmente resistivo.

$$Z = R + Xj$$

Donde: $R = |Z| \cos \theta$ resistencia
 $X = |Z| \sin \theta$ reactancia

Si $\theta = 0 \rightarrow X = 0 \rightarrow Z = R$ comportamiento resistivo

En este caso, la impedancia es completamente independiente de la frecuencia (θ).



En las medidas de impedancia compleja para sólidos y líquidos, a menudo se obtiene como respuesta un circuito RC en paralelo. Cualquier sistema formado por un electrodo y un material a medir en una celda de conductividad, tiene una capacidad geométrica C y una resistencia R en paralelo con ella. Se puede decir por lo tanto, que se comporta como un circuito equivalente RC en paralelo. Este tipo de circuitos tienen una representación en el diagrama de Nyquist como la mostrada en la Figura XXI. El diagrama de Nyquist consiste en la representación de la parte real de la impedancia en el eje de abscisas frente a la parte imaginaria negativa en el de ordenadas. De este diagrama se obtiene el valor de R en el punto en el que el semicírculo corta el eje de abscisas ($-Z_{\text{imag}} = 0$).

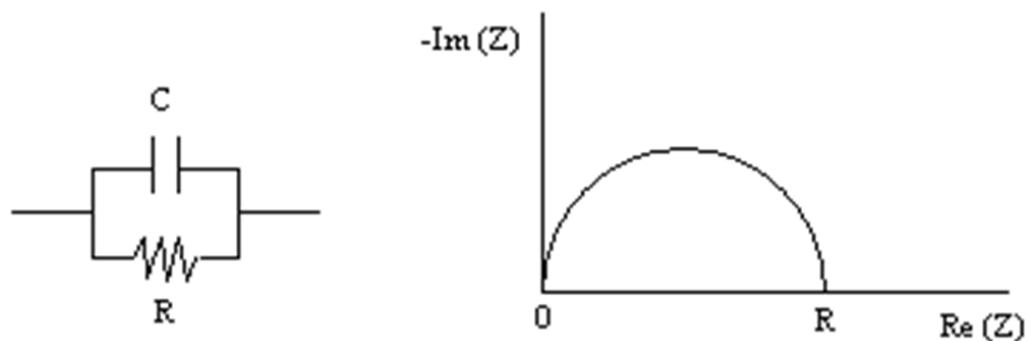


Figura XXI: Circuito RC paralelo y su diagrama de Nyquist

En las medidas de conductividad de zeolitas y sistemas compuestos se obtiene el diagrama de la Figura XXII. Donde la recta, que corresponde al intervalo de bajas frecuencias, es debida a la resistencia Warburg causada por los efectos de difusión en la interfase electrodo-electrolito; y el semicírculo, obtenido a altas frecuencias, es debido a las propiedades eléctricas del sistema como se ha explicado anteriormente. La flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia.

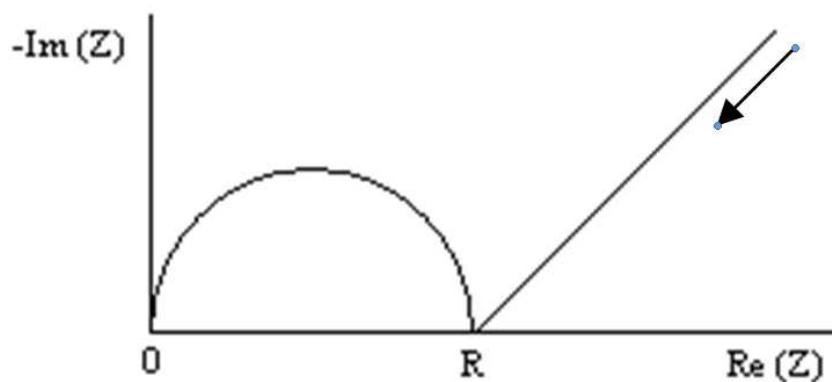


Figura XXII: Diagrama de Nyquist experimental

V. Permeabilidad al metanol

V.I. Diseño de la celda

La celda de permeación se presenta en la Figura XXIII. Consta de dos partes, la del retenido y la del permeado. En el interior existe un módulo en el que se inserta la membrana formado por tres piezas (Figura XXIV). Los tubos que dan acceso al flujo tienen unos difusores muy cerca de la membrana que aseguran la buena distribución del gas por todo el compartimento y por la membrana (Figura XXVI).



Figura XXIII: Celda de permeación

La celda de permeación está diseñada para que la membrana que va a ser ensayada no esté soportada en ningún difusor y que todo el área expuesto al flujo sea efectivo. Por ello, se diseñaron estas piezas (Figura XXIV) de la donde la membrana está apoyada, y no se somete a movimientos de torsión cuando es introducida en la celda. El diámetro del área de permeación es de 18mm, y el diámetro de la muestra es de 23 mm.



Figura XXIV: Piezas donde se introduce la membrana



Figura XXV: módulo donde en el que está la membrana



Figura XXVI: Difusores por donde sale el gas.

El interior de la celda sin los tubos de difusión se muestra en la Figura XXVII, donde se puede ver el orificio para la junta de estanqueidad, los orificios externos para atornillar ambas partes de la celda y los orificios internos donde se atornilla el módulo donde se sitúa la membrana.



Figura XXVII: Interior de la celda de permeación

En la Figura XXVIII se muestran los pasos para la colocación de la membrana en el interior de la celda.



Figura XXVIII: Pasos para la colocación de la membrana

V.II. Características técnicas de los equipos

La planta de permeación cuenta con tres válvulas de control, una válvula de cuatro vías, dos manómetros en U, tres borboteadores, un sistema de enfriamiento de los borboteadores, un sistema de calentamiento de la celda, un cromatógrafo, un sistema de recogida de datos y la celda de permeación.

Las válvulas de control permiten fijar el caudal de los gases que se alimentan a la celda de permeación. Se dispone de dos válvulas de la marca Brooks instruments que se conectan a una caja de control, que operan en el rango de 0-100 mL, y una electroválvula de la marca Alicat scientific instruments que opera en el rango de 0-5 mL.

La válvula de cuatro es alimentada por el permeado y el retenido y sus flujos de salida van al venteo y al cromatógrafo. Con este dispositivo, se pueden analizar tanto el flujo de permeado como el flujo de retenido, teniendo la posibilidad de cuadrar los balances de materia.

El sistema de enfriamiento es un baño termostático Julabo MV. En él se introducen los borboteadores con metanol de saturación de nitrógeno.

El sistema de calentamiento consiste en dos mantas térmicas con forma cónica en la que se introduce la celda de permeación, la cual puede ser calentada hasta 450 °C.

El sistema de análisis cuenta con un cromatógrafo Hewlett Packard, 5890 series II, que contiene una columna empaquetada de separación sílice fundida, dentro del horno que se encuentra a 180 °C, con un detector FID (detector de ionización de llama), que analiza el metanol a 270 °C.

V.III. Calibración

El método de calibración se ha basado en la utilización de una botella gas de una mezcla conocida de nitrógeno y metanol como referencia. La botella de gas tiene 1000 ppm de concentración de metanol, lo cual se usó para conocer la relación entre dicha concentración y la señal recogida por el cromatógrafo. De este modo, se prepararon mezclas conocidas partiendo de 1000 ppm de concentración con diferentes proporciones de nitrógeno puro. Las concentraciones de metanol que se usaron para el calibrado a baja concentración fueron: 50, 100, 250, 500 y 1000 ppm, con el fin de obtener la relación lineal entre el área ofrecida por el cromatógrafo y la concentración. El sistema experimental para el calibrado en baja se muestra en la Figura XXIX.

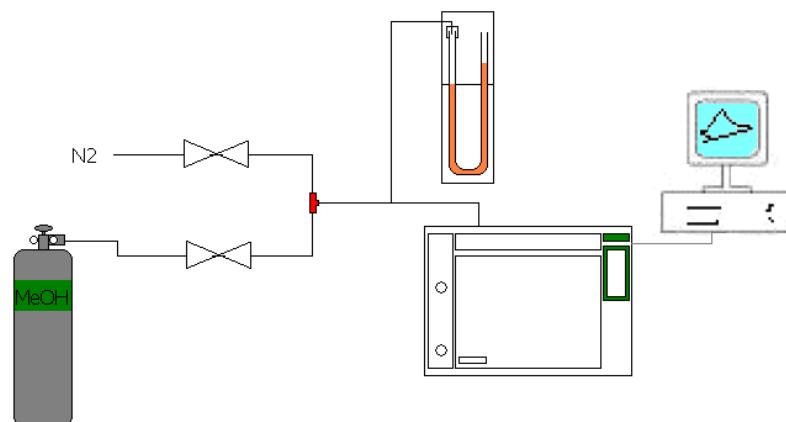


Figura XXIX: Esquema del sistema experimental en baja

El mismo procedimiento se sigue para obtener la calibración en concentraciones superiores como 38.000 ppm mediante el uso de borboteadores, que contienen metanol, por los que se hace pasar nitrógeno, en lugar de la botella de mezcla. Este sistema de enfriamiento en el que están los borboteadores, permite mantener la temperatura a 0 °C, y así obtener un flujo de nitrógeno de 38800 ppm de concentración de metanol. El esquema experimental se muestra en la Figura XXX.

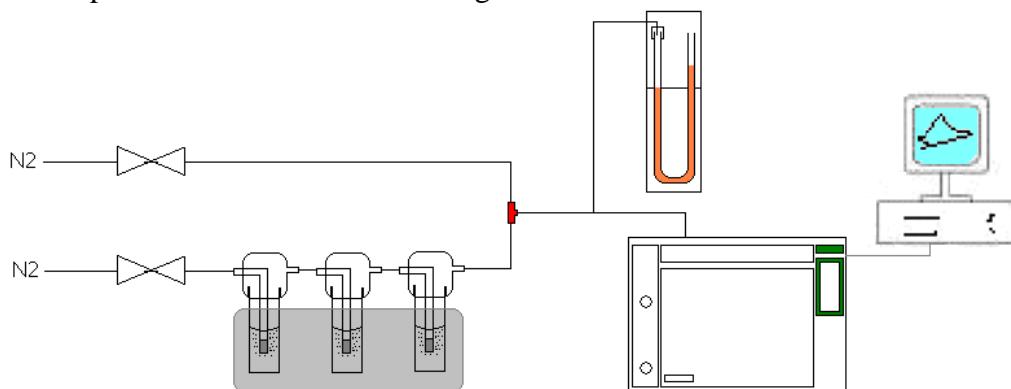


Figura XXX: Esquema del sistema experimental en alta

Las rectas de calibrado se muestran en la Figura XXXI y Figura XXXII.

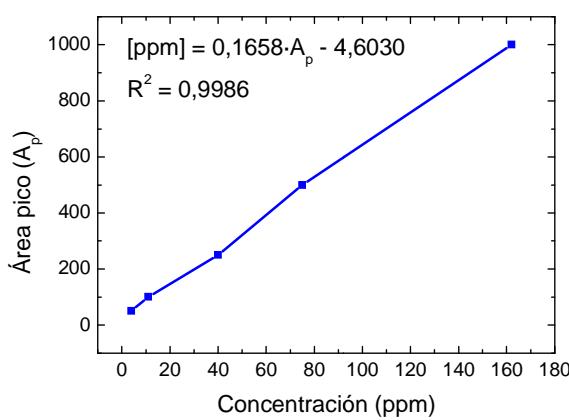


Figura XXXI: Calibrado a baja concentración

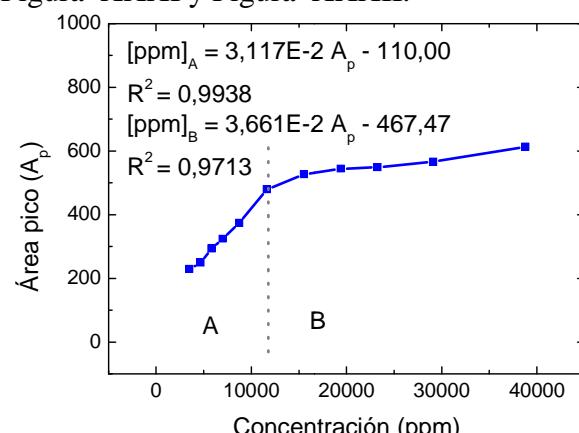


Figura XXXII: Calibrado a alta concentración

En la Figura XXXII es posible diferenciar dos comportamientos diferentes. La primera es una progresión rápida desde 3000 ppm a 11.640 ppm, que es lineal. Y, por otro lado, se observa una estabilización en los valores que van desde el 15500 hasta el valor máximo 38800. Sabiendo esto, se han calculado dos aproximaciones.

VI. Conductividad protónica

La mayor parte de las investigaciones realizadas sobre materiales conductores de protones apunta a que existen dos mecanismos de conducción de éstos: Mecanismo de vehículo y Mecanismo de salto. Ambos son debidos a los puentes de hidrógeno que un protón H^+ puede formar con electrones de una molécula electronegativa. En un puente de hidrógeno, un átomo de hidrógeno unido a un átomo relativamente electronegativo es un átomo donante del enlace de hidrógeno [70]. Este átomo electronegativo suele ser flúor, oxígeno o nitrógeno. Un átomo electronegativo tal como el flúor, oxígeno o nitrógeno es un aceptor de enlace de hidrógeno, sin importar si está enlazado covalentemente o no a un átomo de hidrógeno. Un ejemplo de un donante de enlace de hidrógeno es el etanol, que tiene un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente al oxígeno; un ejemplo de aceptor de enlace de hidrógeno que no tiene un átomo de hidrógeno enlazado covalentemente a él es el átomo de oxígeno en el éter dietílico.

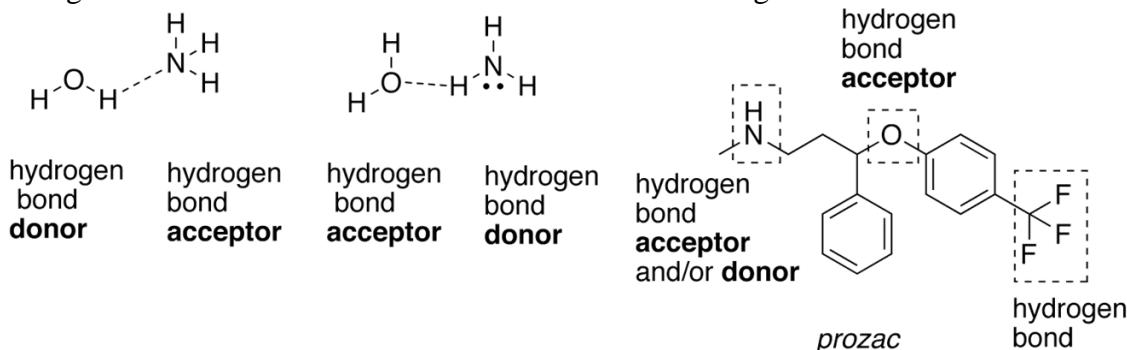


Figura XXXIII: Tipos de puentes de hidrógeno [70]

El enlace de hidrógeno suele ser descrito como una interacción electrostática dipolo-dipolo. Sin embargo, también tiene algunas características del enlace covalente: es direccional, fuerte, produce distancias interatómicas menores que la suma de los radios de van der Waals, y usualmente involucra un número limitado de compañeros de interacción, que puede ser interpretado como un tipo de valencia. Estas características covalentes son más significativas cuando los aceptores se unen a átomos de hidrógeno de donantes más electronegativos.

La naturaleza parcialmente covalente de un enlace de hidrógeno da origen a las preguntas: ¿A qué molécula pertenece el núcleo de hidrógeno? y ¿Cuál debería ser etiquetado como “donante” y cuál como “aceptor”? Generalmente, es fácil determinar esto basándose simplemente en las distancias interatómicas del sistema $X—H\cdots Y$: típicamente, la distancia $X—H$ es ~ 1.1 Å, mientras que la distancia $H\cdots Y$ es ~ 1.6 a 2.0 Å. Los líquidos que muestran enlace de hidrógeno se llaman líquidos asociativos [71]. Los enlaces de hidrógeno pueden variar en fuerza, desde muy débiles ($1-2$ kJ mol $^{-1}$) a extremadamente fuertes (>155 kJ mol $^{-1}$), como en el ion HF_2^- . Algunos valores típicos son [72]:

- $F—H\cdots F$ (155 kJ/mol)
- $O—H\cdots N$ (29 kJ/mol)
- $O—H\cdots O$ (21 kJ/mol)
- $N—H\cdots N$ (13 kJ/mol)
- $N—H\cdots O$ (8 kJ/mol)

$HO—H\cdots OH_3^+$ (18 kJ/mol [72]) (Información obtenida usando dinámica molecular como se detalla en la referencia, y debería ser comparada con 7,9 kJ/mol para agua en bruto, obtenida también usando la misma dinámica molecular.)

La longitud de los enlaces de hidrógeno depende de la fuerza del enlace, temperatura, y presión. La propia fuerza del enlace es dependiente de la temperatura, presión, ángulo de enlace y ambiente (generalmente caracterizado por la constante dieléctrica local). La longitud típica de un enlace de hidrógeno en agua es 1,97 Å (197 pm). El ángulo de enlace ideal depende de la naturaleza del donante del enlace de hidrógeno. Los resultados experimentales del donante fluoruro de hidrógeno con diversos aceptores muestran los siguientes ángulos [70]:

Tabla IV: Simetría y ángulo de los distintos puentes hidrógenos formados por el flúor

Aceptor...Donante	Simetría	Ángulo (°)
HCN...HF	lineal	180
H ₂ CO ... HF	trigonal plana	110
H ₂ O ... HF	piramidal	46
H ₂ S ... HF	piramidal	89
SO ₂ ... HF	trigonal plana	145

VI.I. El mecanismo de vehículo

Se refiere al medio por el cual es transportado un protón H⁺ a un sitio cargado negativamente. Estos medios transportadores son sustancias capaces de formar puentes de hidrógeno con el protón, es decir, que contengan en su estructura una molécula electronegativa con un par de electrones libre (F, O, N) y un hidrógeno (H) para que pueda ser aceptado el protón H⁺. Las sustancias que generalmente presentan esta capacidad de vehículo de protones son sustancias anfóteras, es decir, que se pueden comportar como ácido-base, es decir acceptor-donador de protones, para que se pueda completar el trasporte. Las sustancias que generalmente presentan este comportamiento son el agua, ácidos orgánicos e inorgánicos débiles, bases orgánicas débiles (aminas) y los líquidos iónicos.

El medio de transporte más común en las pilas de combustible es el agua, y de allí la importancia que la membrana de intercambio protónico esté hidratada. Por esta misma razón se buscan inmovilizar en las membranas otras sustancias anfóteras, como líquidos iónicos [73], [38], y algunas bases y ácidos orgánicos débiles [38]. En trabajos recientes, se ha obtenido con éxito inmovilizar solventes anfóteros que actúen como medio de vehículo, basados en imidazoles [74], triazoles y sus derivados [75], ya que las aminas secundarias -NH- que contienen estos compuestos nitrogenados los hace tener un carácter anfótero [74]. El puente de hidrógeno formado por el nitrógeno es muy débil, como se ha discutido anteriormente, lo que hace que la movilidad sea alta, debido a la fácil ruptura de este puente de hidrógeno [38]. El transporte de protones a través del agua, la movilidad del protón es mucho más alta que se puede esperar basado en el tamaño de su estructura solvatada, indicando así que el transporte del protón implica un mecanismo de vehículo debido a los puentes de hidrógeno que forma con el protón, con excepción de la difusión iónica. Actualmente, la naturaleza de este mecanismo es el tema de investigaciones teóricas y experimentales extensas [34]. El transporte del protón en agua se crea para obtener principalmente dos estructuras de la hidratación, [H₉O₄]⁺ (estructura de Eigen) y [H₅O₂]⁺ (estructura de Zundel), las cuales se muestran en la Figura XXXIV.



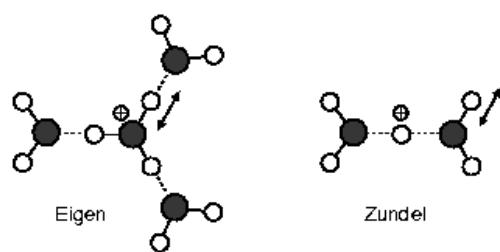


Figura XXXIV: Estructuras de Eigen y Zundel del agua en el transporte de protones H⁺.

En muchos experimentos y trabajos recientes [35] se ha llegado a la conclusión que las estructuras de Eigen y Zundel ocurren simultáneamente cuando el agua transporta los protones y son estructuras reversibles.

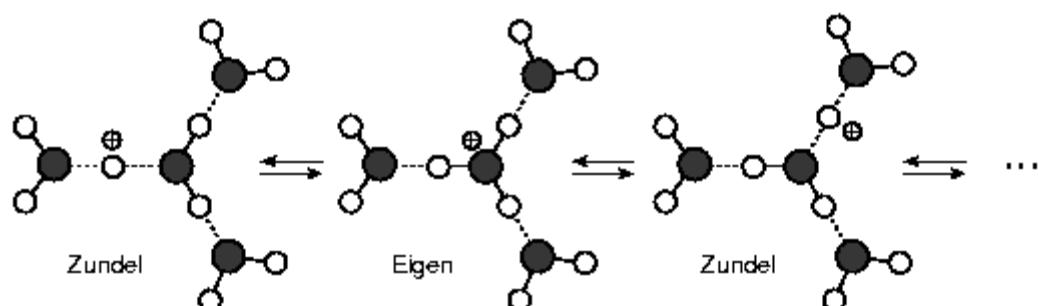


Figura XXXV: Procesos simultáneos y reversibilidad de las estructuras de Eigen y Zundel.

Tanto en las estructuras de Eigen y Zundel la unidad transportadora de un portón es H₃O⁺, por lo tanto, generalmente se representa de esa forma el transporte de protones por moléculas de agua, como muestra en la Figura XXXVI obtenida del trabajo hecho por T. Chou [34].

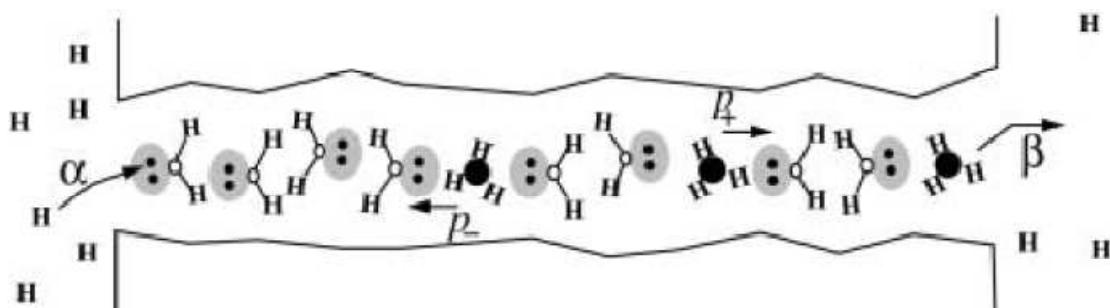


Figura XXXVI: Representación del transporte de protones H⁺ por vehículo de moléculas de H₂O

VI.II. Mecanismo de salto

El mecanismo de salto o mecanismo de Grotthuss [76] se refiere al transporte de un protón debido a saltos de éste en sitios cargados negativamente. Los saltos de un sitio a otro se deben al arranque del protón por la solvatación de una sustancia capaz de hacer puentes de hidrógeno con el protón, tal como el agua, líquidos iónicos etc. Aunque para transportar de un sitio cargado negativamente a otro es necesario el mecanismo de vehículo, por esta razón ambos mecanismos son imprescindibles para que el transporte protónico se lleve a cabo. El mecanismo de Grotthuss explica la difusión inusualmente de los protones, concerniente a otra la difusión iónica típica de otros cationes como muestra la Tabla V que se debe simplemente al movimiento térmico browniano al azar [77].

Tabla V: Movilidad de distintos cationes

Cation	Movilidad / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
NH_4^+	0.763×10^{-3}
Na^+	0.519×10^{-3}
K^+	0.762×10^{-3}
H^+	3.62×10^{-3}

La Tabla V muestra que el protón que se mueve más rápidamente y con mucha diferencia de los demás estudiados es el H^+ debido a que éste puede ser solvatado y formar múltiples puentes de hidrógeno formado los cationes de Eigen y Zundel, mientras los demás cationes de la tabla solo pueden ser solvatados.

Los sitios cargados negativamente donde el protón puede saltar puede ser cualquier elemento electronegativo de la Tabla Periódica de los elementos, y mientras más electronegativo sea la atracción será más fuerte para saltar a ese sitio. Por eso las membranas se han estudiado muchas membranas fluoradas como el Nafion, que han resultado ser buenos trasportadores de protones [78]. El oxígeno es un excelente sitio de salto y ha sido estudiado en muchas aplicaciones, como óxido [79] y como sal ácida en membranas poliméricas [80].

Los grupos SO_3^- en membranas poliméricas han dado buenos resultados también, donde el oxígeno cargado negativamente actúa como un excelente sitio de salto para los protones. Esto se debe a que el oxígeno tiene menos electronegatividad que el flúor, y es más fácil arrancarle el protón por solvatación para ser llevado a otro sitio cargado negativamente. La rapidez del transporte será proporcional a la facilidad que tenga el agua o la sustancia anfótera de arrancar los protones de los sitios cargados negativamente. Por eso las sales de ácidos débiles han dado buenos resultados ya que se disminuye la electronegatividad, tal como hacen los sistemas formados por fosfatos y las sales del ácido fosfórico (H_3PO_4) [81].

La Figura XXXVII, muestra un esquema general del mecanismo por salto y vehículo de las membranas poliméricas [82].

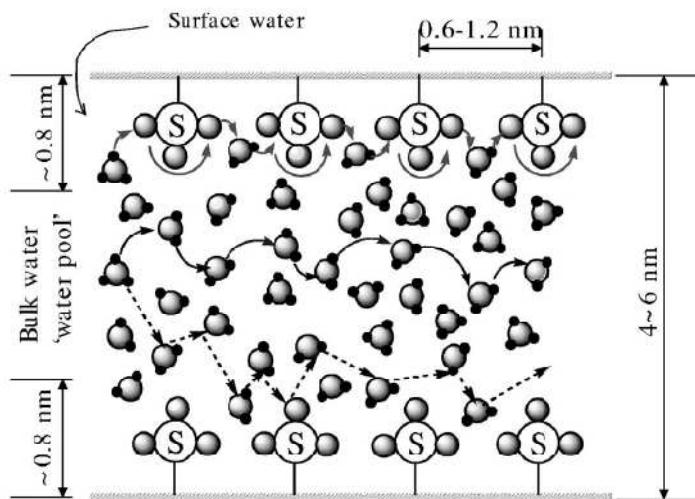


Figura XXXVII: Mecanismos de salto y vehículo en el transporte de protones en membranas poliméricas.

VI.III. Conductividad protónica de materiales nanoestructurados

Entre los principales materiales nanoestructurados que se han estudiado para ser utilizados en la preparación de membranas electrolíticas de pilas de combustible están los óxidos metálicos [79], zeolitas [83], zeotipos [31] y algunos cristales de sales de ácidos orgánicos e inorgánicos [38].

La ETS-10 se sintetiza generalmente con cationes Na^+ y K^+ para compensar las cargas negativas de los oxígenos unidos al titanio[84], como se ha visto en el anexo I. Entonces, los cationes de compensación se ubican en la estructura en las zonas donde se encuentran en forma transversal los dímeros de TiO_6 , que puede ser en tres zonas: entre los anillos de cinco miembros de SiO_4 , en la caja de 7 miembros de SiO_4 y en la supercaja de 12 miembros de SiO_4 como muestra la Figura XXXVIII[85]. Aunque muchos estudios han demostrado que los únicos cationes móviles durante la hidratación del titanosilicato son los de la supercaja [86], por lo tanto es donde se pueden mover los protones H^+ en el caso que el cristal fuese parte de una membrana electrolítica de una DMFC.

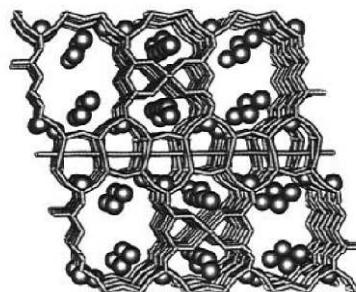


Figura XXXVIII: Distribución de cationes de compensación (bolas) en la estructura cristalina de ETS-10 [85]

Si se imagina un corte transversal de la supercaja de la ETS-10 en estado hidratado, se podría representar el transporte de protones de acuerdo a la Figura XXXIX, el cual involucra un mecanismo de vehículo, donde el agua es el medio transportador y un mecanismo de salto donde cada oxígeno cargado (O^-), actúa como sitios cargados de salto.

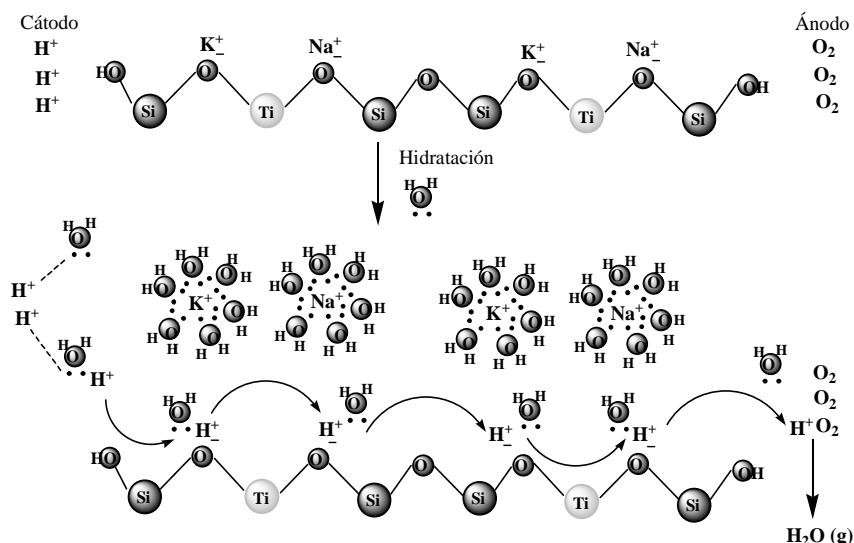


Figura XXXIX: Mecanismo de trasporte de protones en el titanosilicato ETS-10

A pesar de que se han hecho muchos estudios sobre la localización y distribución de los cationes de compensación de la ETS-10 y su movilidad dentro de la red cristalina, entre ellos el más representativo hecho por T.C. Wei and H.W. Hillhouse [87], hay muy pocos trabajos publicados sobre la aplicación de este material como candidato para preparar una membrana electrolítica de una pila de combustible tipo DMFC en los cuales se han obtenido resultados alentadores para utilizarlo para este fin [31], [4].

VII. Resultados de la síntesis de zeolita

VII.I. Rendimientos de las síntesis

Los rendimientos de los cristales obtenidos se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI: Rendimientos de síntesis hidrotermal de materiales preparados

Material	Fuente de Ti	Cantidad de gel (g)	Sólido seco	Rend. ¹	Rend. ²	Rend. ³
		Químicos*	H ₂ O	Total	obtenido (g)	(%)
Na ETS-10	TiCl ₃	23,54	17,26	40,80	5,22	73,06
Na/K ETS-10	TiCl ₃	17,54	27,50	45,04	4,34	83,18
Na-MOR	-	7,47	43,80	51,27	2,14	46,32

* Agua incluida para químicos que están en disolución acuosa.

1 Calculado como la razón de silicio atómico del sólido cristalino y el silicio incorporado en el gel.

2 Calculado como la razón de titanio atómico del sólido cristalino y el titanio incorporado en el gel

3 Calculado como la razón de sólido seco obtenido de los cristales lavados y la cantidad de reactivos utilizados para preparar el gel.

VII.II. Análisis XRD

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales microporosos obtenidos por síntesis hidrotermal presentan una forma satisfactoria y semejante a los patrones de la base de datos publicada por la comisión IZA [46] o disponibles en la literatura publicada.

Los análisis de XRD indican que en tanto Na/K ETS-10 como Na ETS-10 fueron sintetizados con éxito ya que se ajustan al patrón obtenido de la bibliografía [88].

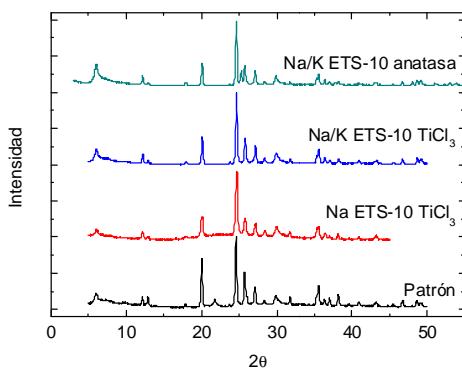


Figura XL: XRD de cristales sintetizados de ETS-10

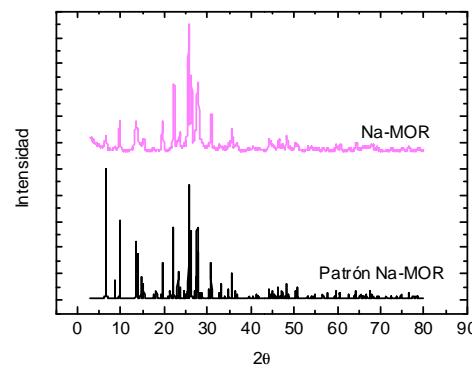


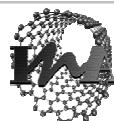
Figura XLI: XRD de cristales sintetizados de Na-MOR

Por otro lado, el análisis de XRD muestra que la síntesis con anatasa produce cristales de ETS-10 porque todo el espectro coincide excepto un pequeño pico a 25° que es debido a impurezas de anatasa residual en los cristales.

El pico mayor ampliación de mordenita sintética (Figura XLI) se debe a la presencia de cristales más pequeños. Por otra parte, una orientación cristalográfica preferencial (CPO) inducida por la siembra se puede observar cuando las intensidades de difracción de una selección de planos cristalográficos (es decir, [020], [200] a las 2 θ = 8,7, 9,8, respectivamente) son considerados [89]. El CPO (0 2 0) / (2 0 0) indica un índice preferencial "b" de orientación con respecto a "a" para la mordenita sintética.

VII.III. Análisis FTIR

Las bandas características de los titanosilicatos en el espectro de infrarrojo se encuentran entre 600 y 1200 cm⁻¹ como muestra la Tabla VII, según la bibliografía [90]. Como se observa en la Figura XLII se ven claramente las bandas de tensión de los enlaces Si-O tanto en Na/K ETS-10 como en Na ETS-10, igualmente que la banda de tensión que pertenece al enlace Si-OH. En el caso de la banda de tensión Ti-O, la banda se ve un poco desplazada hacia la derecha y con menor intensidad debido que en esta muestra solo hay catión de compensación sodio [90].



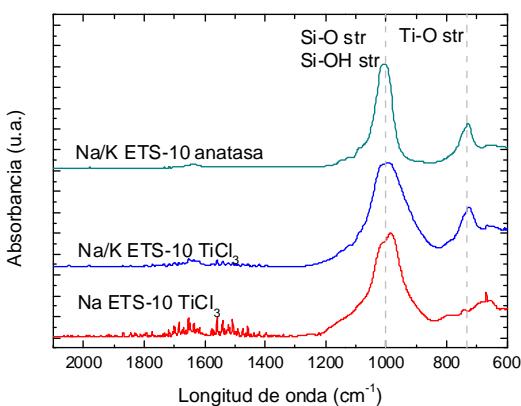


Figura XLII: Análisis FTIR de muestras de ETS-10

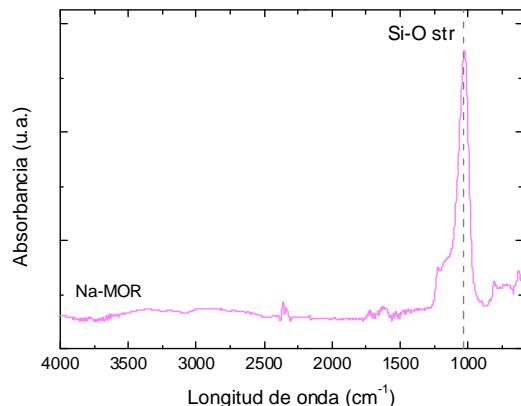


Figura XLIII: Espectro de FTIR de NaMOR

Tabla VII: Bandas de FTIR para las zeolitas estudiadas.

	Posición del pico(cm^{-1})	Tipo de vibración
Bandas de FTIR para ETS-10 según Mihailova [90]	1068	Si-O str
	980	Si-OH str
	780	Ti-O str
	690	Ti-O str
Bandas de FTIR para Na-MOR [91]	3745	Si-OH str (little peak and wide)
	3609	Si-OH-Al str
	2100-1500	Si-O rck (usually tree dispersed peaks)
	1300-1000	Si-O str as
	1090-1030	Si-O-Si bnd
	1070	maximum Si-O-Si str as
	1030	Si-OH bnd
	900-800	Si-OH bnd

str as: bond asymmetric stretching; bnd: bond bending; rck: bond rocking

VII.IV. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los sólidos se ha llevado a cabo para determinar la cantidad de agua adsorbida en condiciones de referencia. La Tabla VIII resume los resultados termogravimétricos, las pérdidas de peso normalizado para valores de 150 °C ($-\Delta W_{\text{TGA}150 \text{ } ^\circ\text{C}}$) y 600 °C ($-\Delta W_{\text{TGA}600 \text{ } ^\circ\text{C}}$), respectivamente, para todas las muestras estudiadas.

Se puede observar que la forma Na ETS-10 pierde más rápidamente el agua externa e interna de los cristales. Además, en la Figura XLIV se observa que los cristales de K/Na ETS-10 tienen más agua adsorbida que los de Na ETS-10 antes de los 150 y 600 °C como resume la Tabla VIII. Esto se debe a que en la forma K/Na ETS-10 hay más cationes de compensación (K y Na) en la supercja del titanosilicato que al ser solvatados por el agua adsorbida la retienen en más cantidad y por más tiempo al aumentar la temperatura [92].

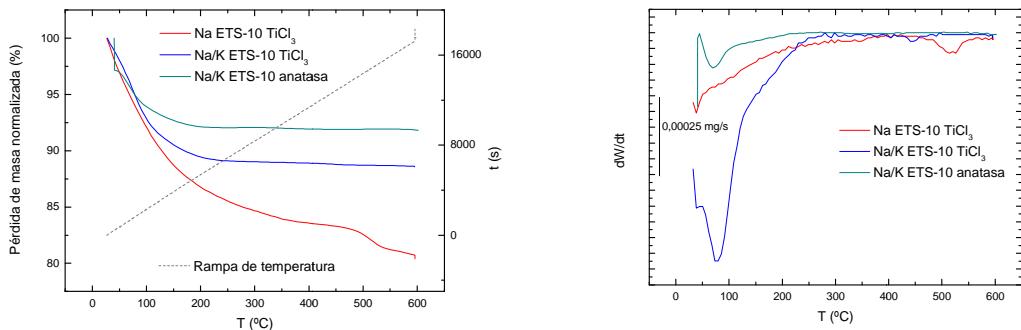


Figura XLIV: Análisis termogravimétrico de los cristales de ETS-10 saturados en agua

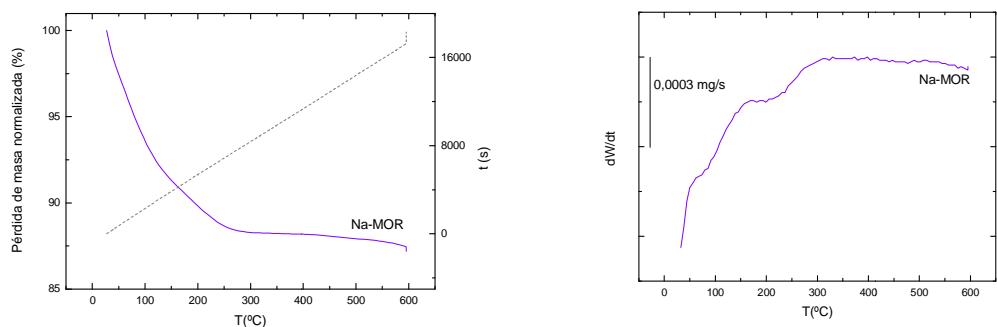


Figura XLV: Análisis termogravimétrico de los cristales de Na-MOR saturados en agua

Tabla VIII: Resumen del análisis termogravimétrico de las muestras sintetizadas

Muestra	Na ETS-10 TiCl ₃	Na/K ETS-10 TiCl ₃	Na/K ETS-10 anatasa	Na-MOR
-ΔW _{TGA150°C} (%)	5.9	8.5	7,31	7.9
-ΔW _{TGA600°C} (%)	7.8	11.0	8,08	10.9

VII.V. Adsorción de nitrógeno

Al llevar a cabo las isotermas de adsorción de nitrógeno para los cristales de ETS-10 se obtienen los datos de área y volumen que se muestran en la Tabla IX. Para ello, se utilizaron los métodos de cálculo t-plot y D.A. según la bibliografía [93].

La Tabla IX muestra que la forma K/Na ETS-10 tiene mayor área porosa, volumen microporoso y diámetro de poro que la forma sódica. Esto concuerda con los datos del análisis termogravimétrico discutido anteriormente, ya que al tener una mayor área de poro es posible adsorber más agua. Este hecho también servirá para explicar la mayor conductividad iónica que muestran los cristales de K/Na ETS-10 debido al mayor área microporosa.

Tabla IX: Características fisicoquímicas de las muestras de ETS-10 sintetizadas

Sample	Área BET (m ² /g)	Micropore Volume ^a (cc/g)	Micropore Area ^a (m ² /g)	External Surface Area ^a (m ² /g)	Pore diameter ^b (Å)
Na ETS-10 TiCl ₃	150.4	0.0604	132.9	17.4	10.4
Na/K ETS-10 TiCl ₃	380.2	0.0895	348.8	31.43	5.6
Na-MOR	207.7	0.1452	191.2	16.5	10.5

^a Método t-plot ; ^b Método DA



VII.VI. Análisis SEM y SEM-EDX

En las imágenes de Na ETS-10 se observan algunas impurezas en la superficie de los cristales, aunque no se logran identificar en el análisis de rayos X analizados en la sección VII.II.

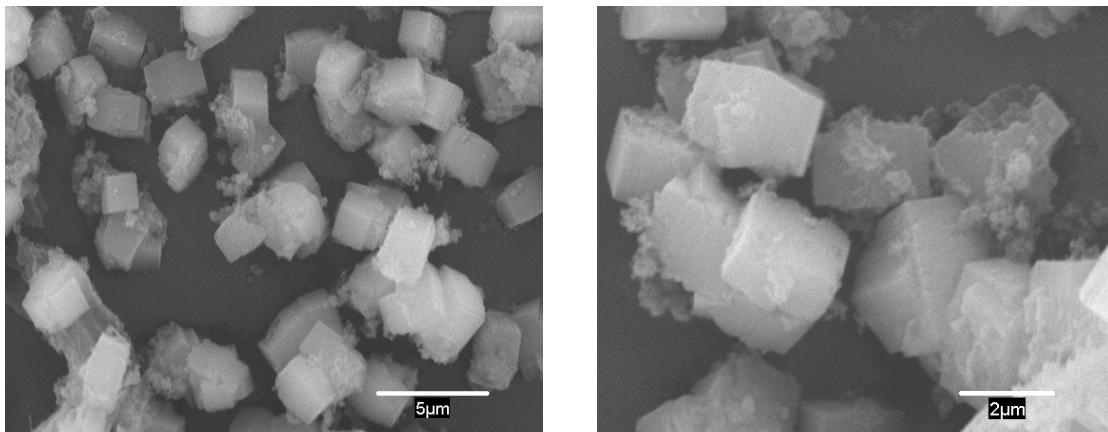


Figura XLVI: Fotografía SEM de cristales de Na ETS-10: típica forma cuasi-cúbica

Las imágenes de SEM para los cristales de Na/K ETS-10 con fuente de titanio de $TiCl_3$ muestran la morfología esperada: formas quasicúbicas. Los cristales tienen un tamaño entre 1 y 3 micras para ambas formas de ETS-10

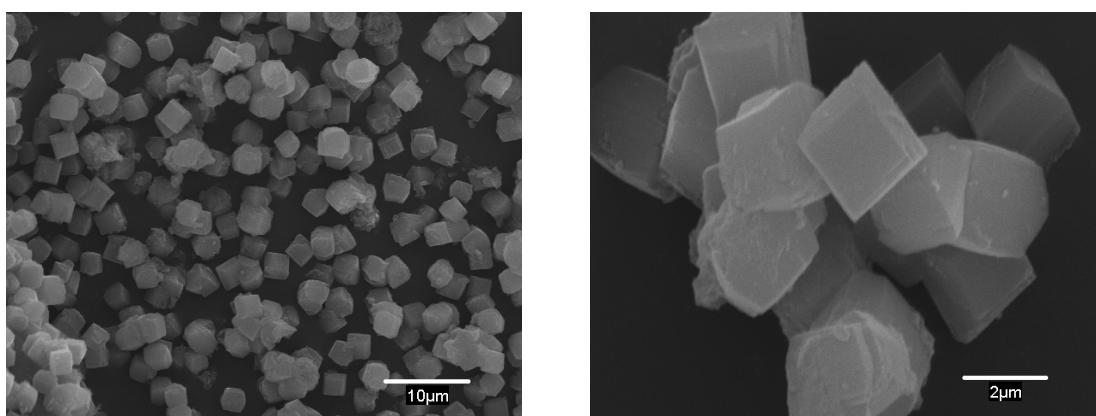


Figura XLVII: Fotografía SEM de cristales de Na/K ETS-10: típica forma cuasi-cúbica

Las imágenes SEM (Figura XLVIII) de la EST-10 sintetizada a partir de anatasa muestran que a partir de esta síntesis se obtienen cristales más pequeños, en torno a 500 nm.

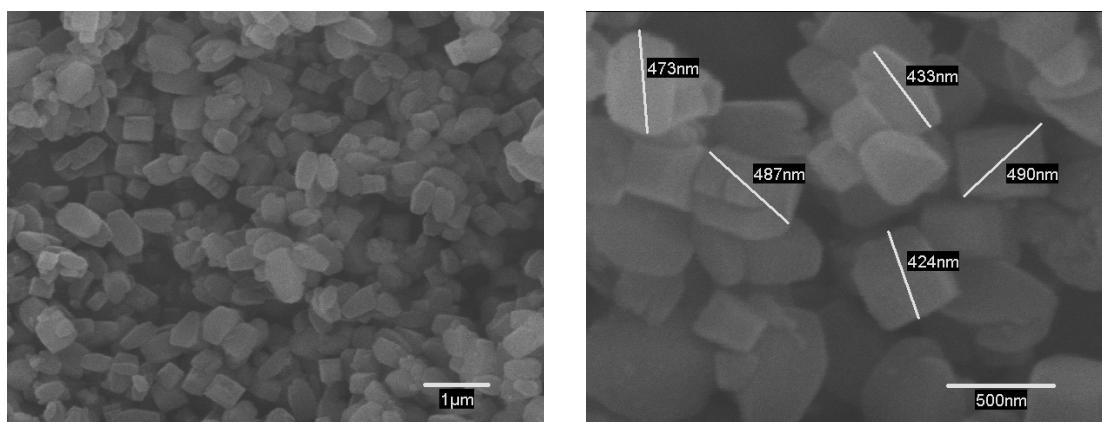


Figura XLVIII: Fotografía SEM de cristales de Na/K ETS-10 a partir de anatasa

La Figura XLIX muestra los cristales obtenidos de Na-MOR, lo cuales tienen un tamaño de 900 nm.

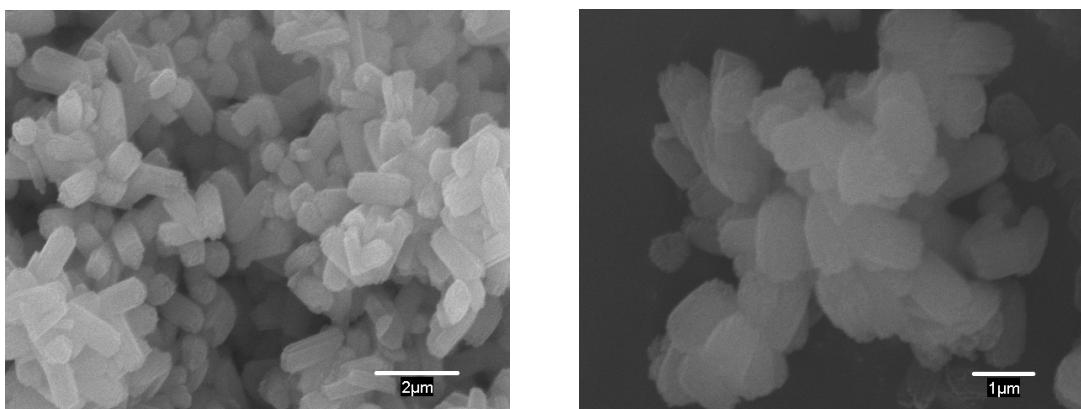


Figura XLIX: Fotografía SEM de cristales de Na-MOR

Con el análisis de SEM-EDX se ha determinado la composición elemental de los cristales de ETS-10, y a partir de ello se puede determinar las relaciones de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ que se muestran en la Tabla X.

Tabla X: Composición atomic de los cristales de ETS-10 por análisis de SEM-EDX

Material	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$		$\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$		$\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	
	real	nominal	real	nominal	real	nominal
Na ETS-10	5.94	5.88	1.04	1.00	0.00	0.00
Na/K ETS-10	5.40	5.5	0.79	0.80	0.21	0.20
Na/K ETS-10 anatasa	4.76	5.5	0.75	0.80	0.22	0.20
Na-MOR	11.43	13.00	2.24	1.00	0.00	0.00

La Tabla X muestra que la relación de óxidos de silicio y titanio es un poco menor en la síntesis con anatasa, por lo que se esperaría que ésta tenga un ligero aumento en la conductividad iónica, como muestra la Figura 14 de la memoria.

VIII. Resultados de la funcionalización de las zeolitas

VIII.I. Análisis FTIR

La Tabla XI recoge la asignación de bandas principales de FTIR de los materiales de partida (TO_4 ; T = Si, Ti, Al) y los grupos funcionales.

Tabla XI: Asignación de bandas de los materiales estudiados

Compuesto	Posicion (cm^{-1})	Asignación	Ref.
ETS-10	3600-3700	Isolated OH stretching (Si-OH, Ti-OH)	[90] [94]
	1110-1000	Si-O str	
	1090-1030	Si-O-Si	
	1130	Ti-OH str	
	900-800	Si-OH	
	936	Si-O-Ti	
	780	Ti-O str	
	770-510	Ti-OH str	
	690	Ti-O str	
Na MOR	3742	Isolated (free) OH stretching (Si-OH)	[91] [95] [96] [97]
	3650-3590	Free Si-OH not exchanged with Na^+	
	3609	Si-OH-Al str	
	3200-3250	H-bonded SiOH perturbed by physically adsorbed water	
	2100-1500	Si-O rck (usually tree dispersed peaks)	
	1300-1000	Si-O str asym	
	1090-1030	Si-O-Si and Si-O-Al bnd	
	1070	maximum Si-O-Si str asym	
	1030	Si-OH bnd	
	900-800	Si-OH and Al-OH bnd	
Agua	760, 620	Al-O bnd	[94]
	3400	H-bonded H_2O , O-H str	
Silano	1620	H-O-H bnd	[94]
	1114	Si-O-Si	
	1260	-Si-CH ₂ - def (SiCC-Chain), wagging	
	1118, 1089	-Si-O-C- (1100, 1075), -Si-O-Si- (1150-1000)	
Cadenas carbonadas	2975	-CH ₃ , asym str	[94]
	2925	-CH ₂ -, asym str	
	2900-2850	-CH ₃ , sym str / -CH ₂ - sym str (CCC-Chain)	
	2680-2840	C-H, str, usually 2 bands	
	1460	-CH ₂ -, def (CCC-Chain)	
	1390	-CH ₃ , sym def	
Compuestos de amonio	3000-2000	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺ , str (broad and structured)	[94]
	1600-1460	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺ , def (medium intensity, several bands)	
Amines primarias	3300-3500	-NH ₂ str	[94]
	2780	N-CH ₂ str	
	1650-1590	-NH ₂ def (free, associated)	
	1200-1100	C-N str (poor intensity)	
	850-700	-NH ₂ def (poor or medium intensity, two bands)	



Tabla XI(Cont.): FTIR Band Assignments for the studied materials.

Amines secundarias	3450-3300 1650-1550 1200-1100 850-700	-NH str -NH def, free or associated (weak intensity) C-N str (medium intensity) -NH def waggin (poor or medium intensity, two bands)	[98]
Cloro	1100-1020 830 - 600 400-280	C-Cl str (acute) chlorine arenes C-Cl str (intense and wide) alkyl chlorines C-Cl def	[94]
Epoxy	1300-1000 1250-1240 1250/980-800 1100	C-O str (anhydride) O-C str C-O- str epoxy ring, very weak C-O-C str	[94]
Carboxylic	3300-2500 1700-1720 1430 1275-1150 1210-1100 1210-1320 1240 930	C-OH from acid (overlap with C-H band) C=O str (H-bonded) C—O—H in-plane bnd ph-C-OH str C-OH str O-C str (only for acids, 2 peaks, medium) C-O str (anhydride) C—O—H out-of-plane bnd	[94]
Imidazol	3161 3120 3100-3170 1666 1595, 928, 875 1550-1590 1564 1550, 1241, 1195 1301, 1241	HC-CH asym str imidazolium ring HN-C-N str imidazolium ring C-H str imidazolium ring C=N str Imidazolium rck, skeleton vibration C=C str imidazolium ring C=N str imidazolium ring N-H def -CH def	[26] [99] [100] [101]
Sulfónico	1420-1310 1345 1235-1145 1150 1060-1020 900-700 700-600	O=S=O asym str S=O str (from sulfonic acid) O=S=O sym str S=O=S sym rck S=O str S-O str C-S str	[102]
Tiol	2500 700-600	S-H str C-S str	[94]
Fenil	3100-3000 1650-1450 1600-1500 1000 675	aromatic C-H str C=C str benzene double bonds C-C str (pairs) in aromatic ring C-H bnd in-plane C-H bnd out-plane	[94]

* str: bond stretching, bnd: bond bending, rck: bond rocking, asym: asymmetrical, sym: symmetrical, def: deformation

• Análisis FTIR para la Na/K ETS-10

La Figura L muestra los espectros FTIR de la ETS-10 funcionalizada con grupos amino mediante el uso de 3-aminopropil trietoxisilano (APTES) y trimetoxisilano 3-aminopropil (APTMS) como agentes de acoplamiento, respectivamente. Como se puede observar, por medio del método de grafting se obtienen unos picos más definidos que con el método de filming debido a la facilidad de polimerización de los amino-silanos en presencia de humedad durante proceso de filming.



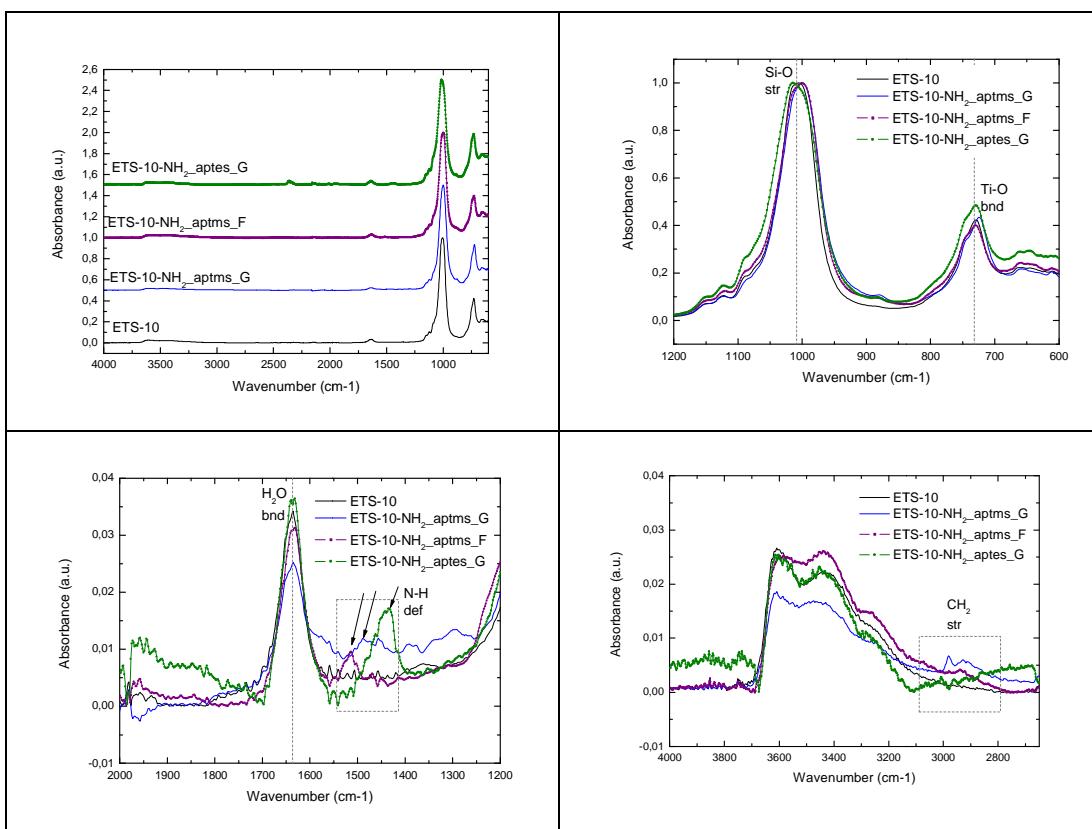


Figura L: Análisis FTIR de las muestras de ETS-10-NH₂

Las Figura LI y Figura LII: muestran el análisis FTIR de la ETS-10 después de la funcionalización con 3-Mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) y fenil-trimetoxisilano (PTMS), respectivamente. Las principales bandas atribuidas a las cadenas de alquilo y a los grupos SO₃⁻ están en 1200 cm⁻¹ y se identifican claramente en la Figura LI. Se puede concluir que la inserción del grupo terminal -SO₃ se ha logrado en todos los casos, aunque el método de grafting presenta unas intensidades superiores a sus homólogos preparados por el método de filming.

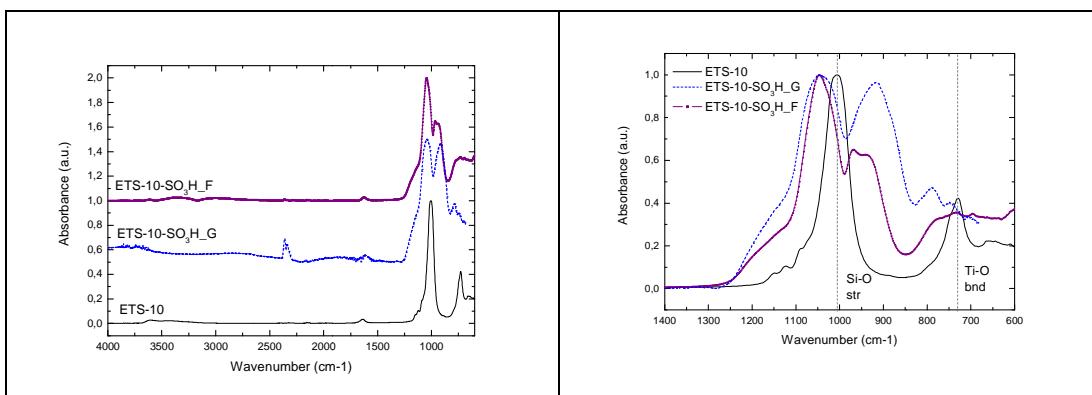


Figura LI: Análisis FTIR para la ETS-10-SO₃



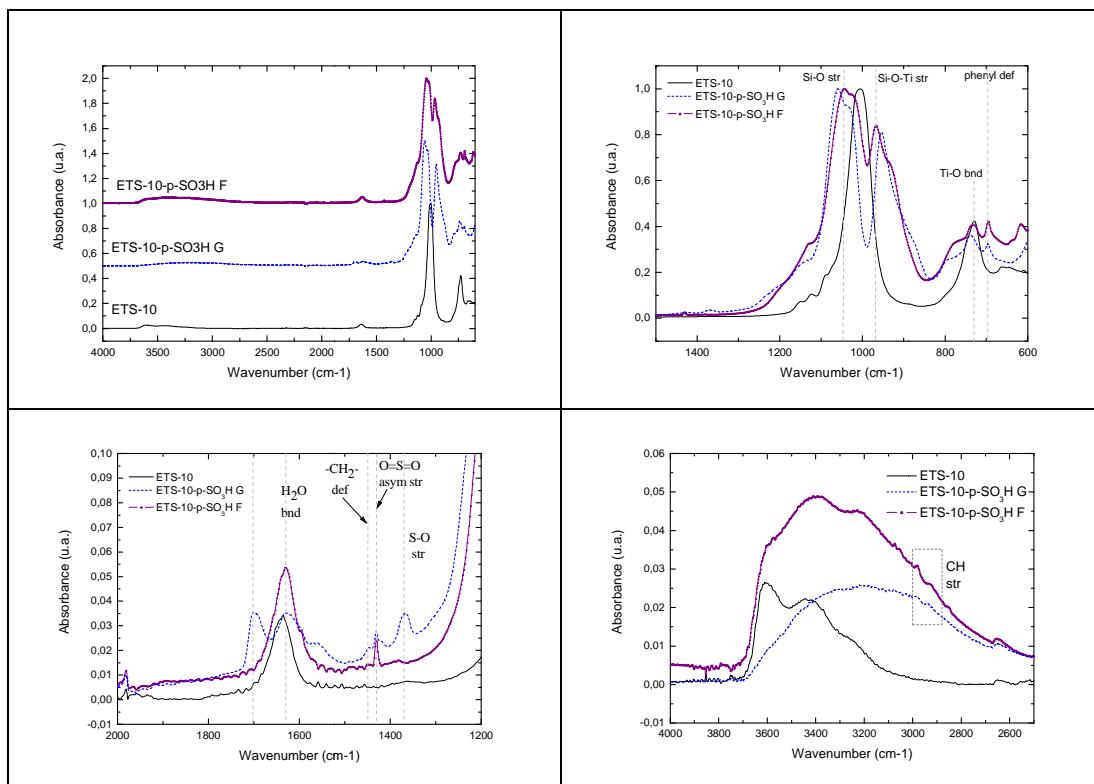


Figura LII: Análisis FTIR para la ETS-10-ph-SO₃

Debido a la reactividad del anillo epoxy en presencia de humedad, se ha utilizado únicamente la técnica de grafting. Las bandas de CO (1250 cm⁻¹) y de la cadena alquilica (1450 y 3000 cm⁻¹) se observan claramente en la Figura LIII.

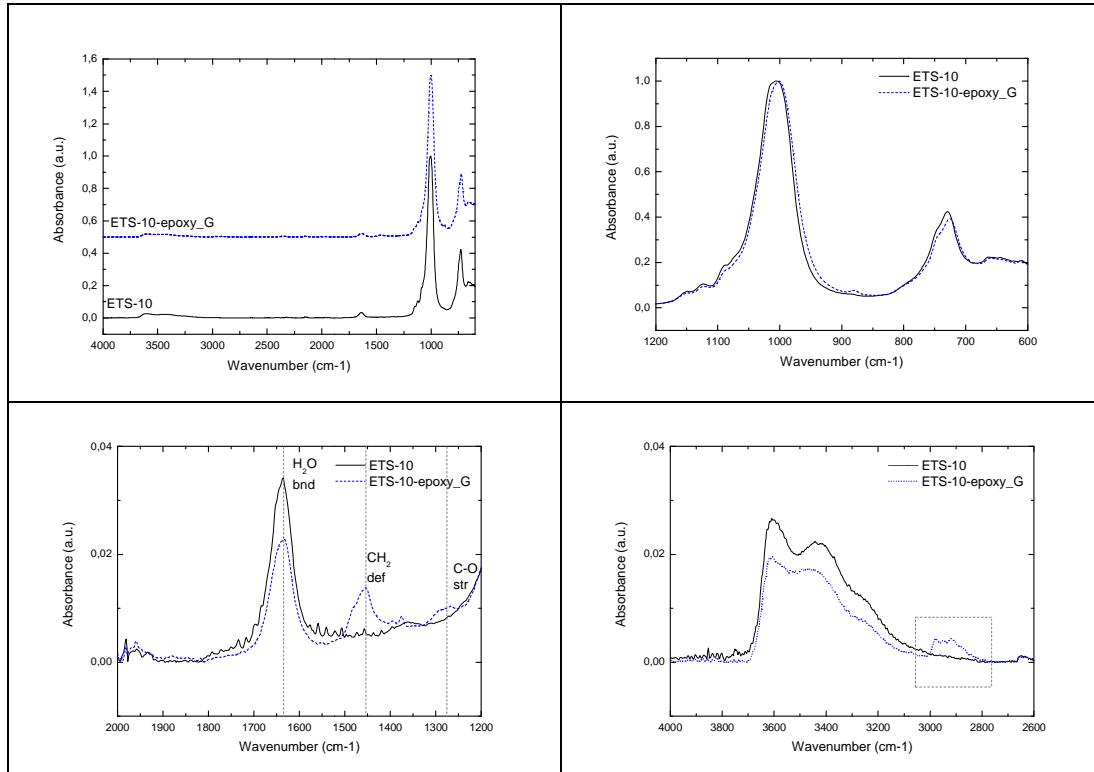


Figura LIII: Análisis FTIR de ETS-10-epoxy



Los espectros FTIR de las muestras de ETS-10-Im se muestran en la Figura LIV. Se observa claramente la banda de -CH₂-alquilo simétricas y asimétricas (3000-2700 cm⁻¹) para los dos métodos utilizados.

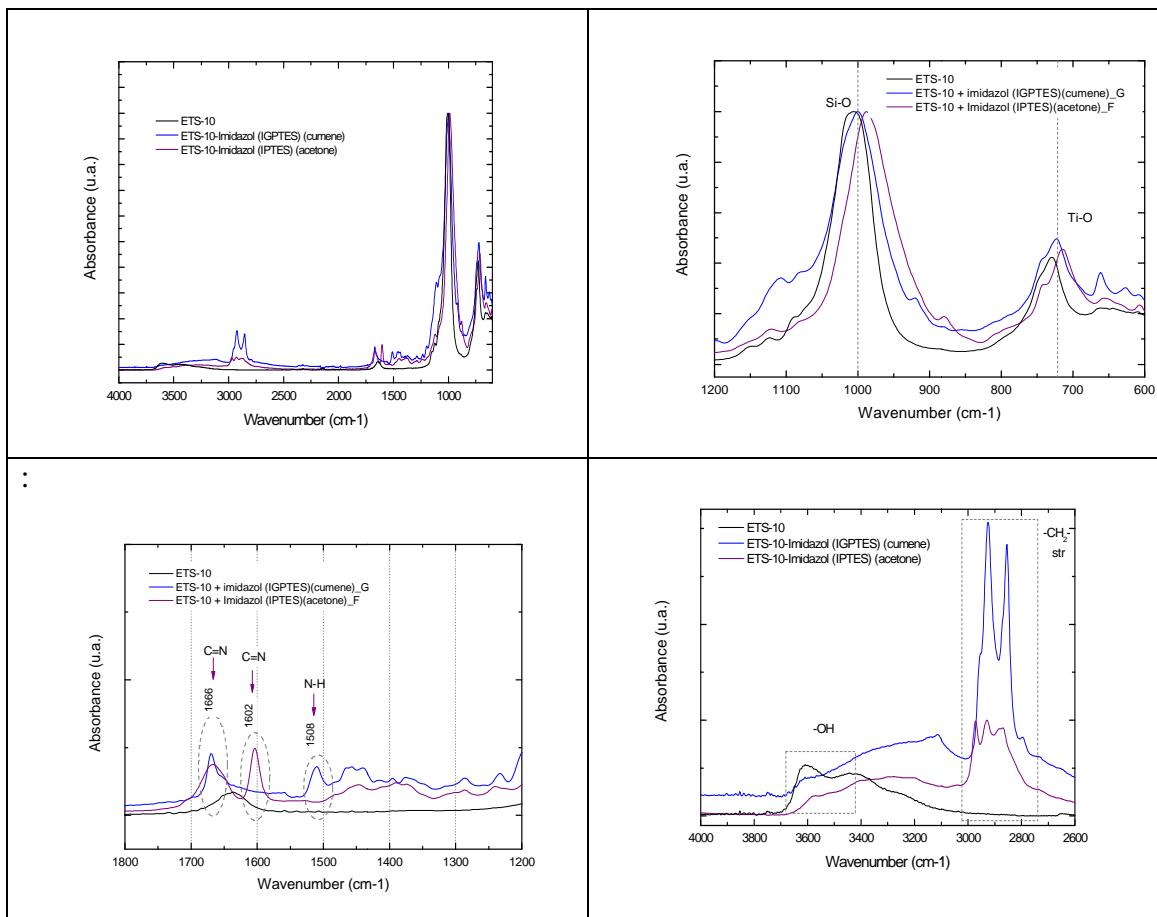
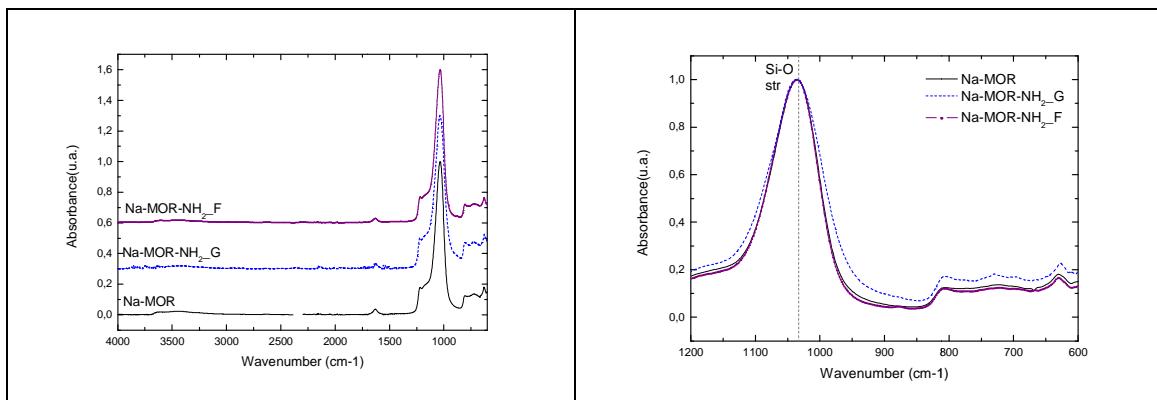


Figura LIV: Análisis FTIR para ETS-10-Im

- **Análisis FTIR para la Na-MOR**

En general, los espectros de FTIR de las muestras de Na-MOR funcionalizada con grupos amino difieren significativamente de sus homólogos con la ETS-10. Como se puede observar en la Figura LV las únicas bandas importantes corresponden a las cadenas de alquilos del agente de acoplamiento.



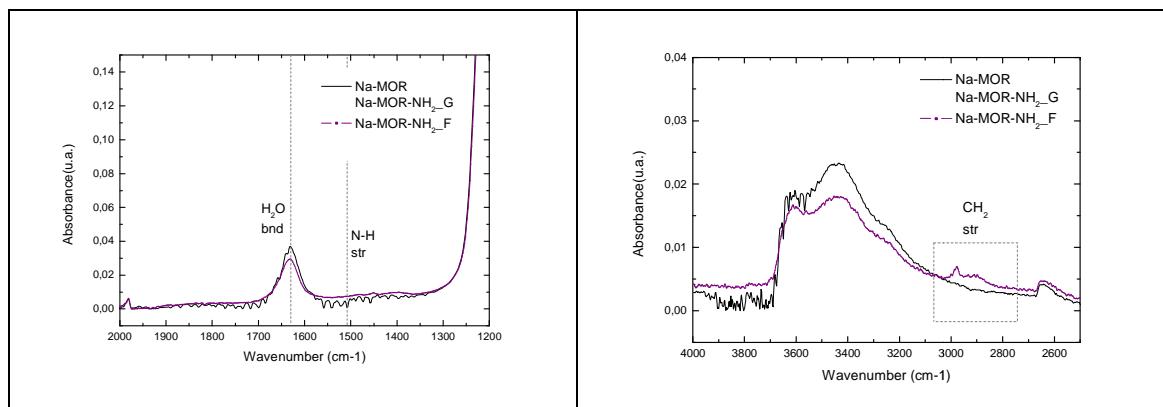


Figura LV: Análisis FTIR de la Na-MOR-NH₂

El método de filming es el más adecuado para la funcioanlización sulfónica de los cristales de Na-MOR como se puede observar en la Figura LVI (cadenas alquilo a 3000 cm⁻¹, O=S=O a 1300 cm⁻¹, O-S a 900 cm⁻¹ y S-C a 700 cm⁻¹).

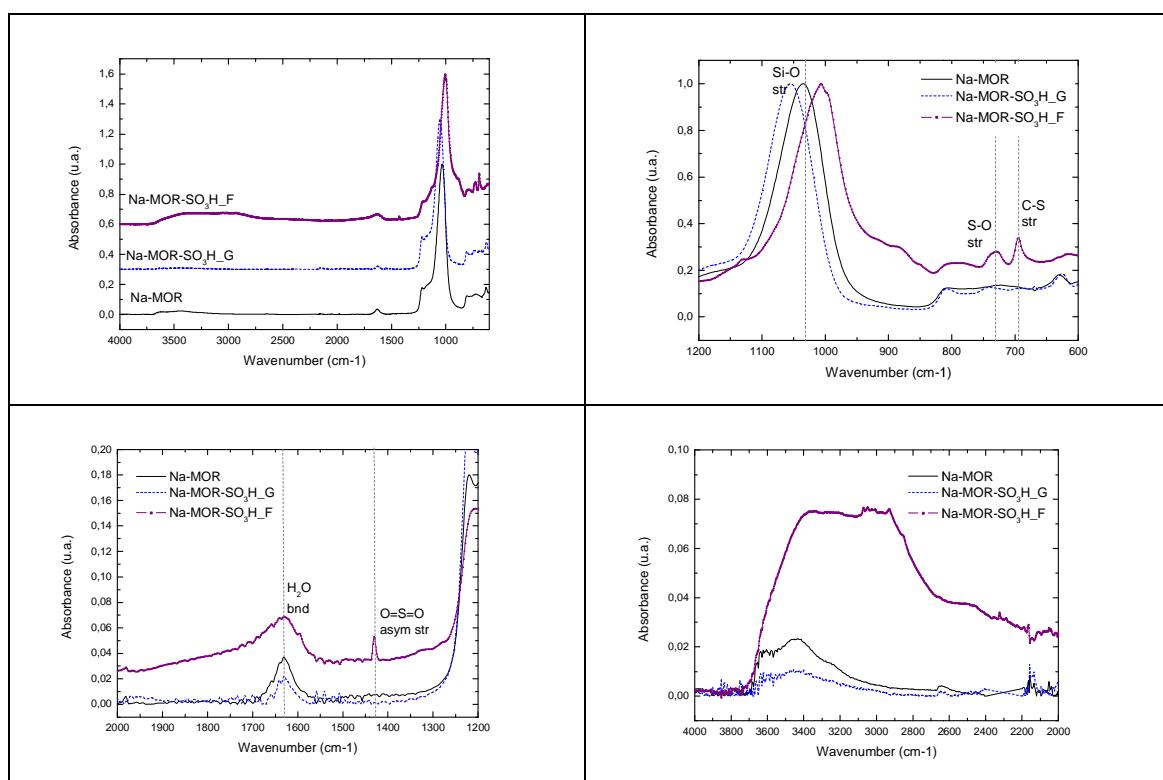


Figura LVI: Análisis de FTIR de Na-MOR-SO₃

A diferencia de la funcionalización con grupo sulfónico, la funcionalización con fenil sulfónico utilizando PTMS como organosilano, se realizó con éxito tanto por el método de filming como por el método de grafting (ver Figura LVII). Sin embargo, los picos en el espectro de FTIR se observan más definidos y agudos por el método de filming.

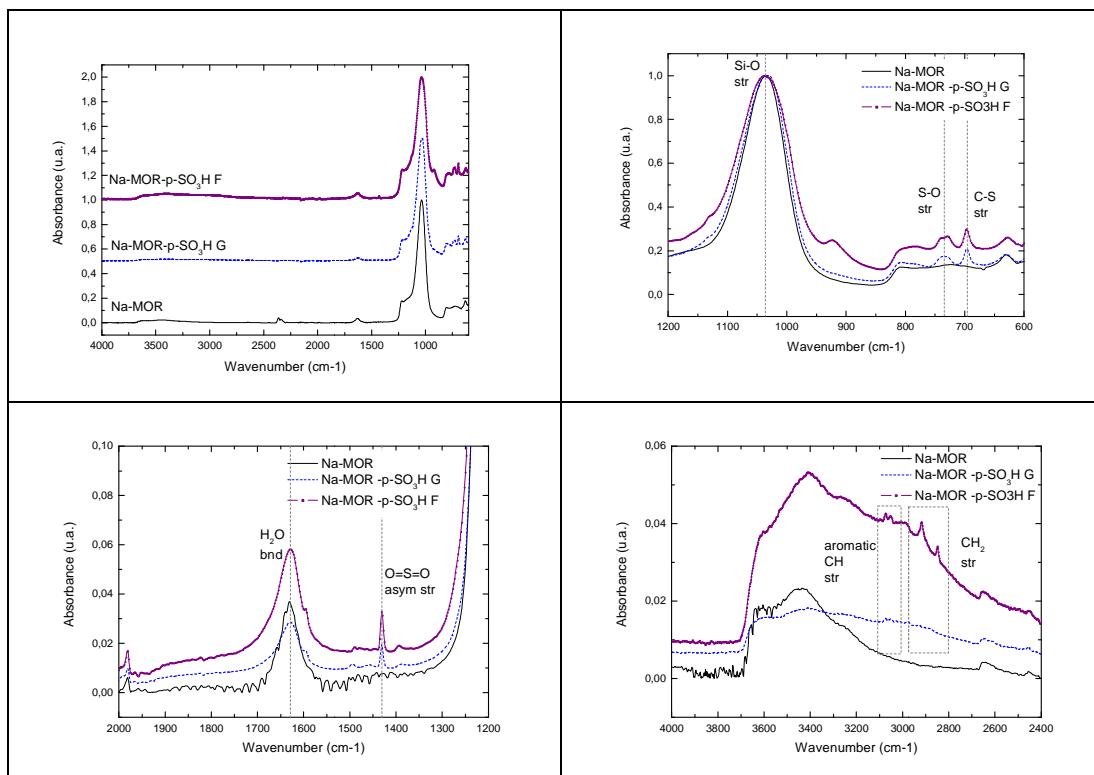


Figura LVII: Análisis FTIR de Na-MOR-ph-SO₃

De manera similar que en las muestras de ETS-10, el método de grafting parece más satisfactorio para la funcionalización con grupos epoxy, aunque las bandas son menos intensas (bandas de -CH₂- simétricas y asimétricas a 3000-2700 cm⁻¹).

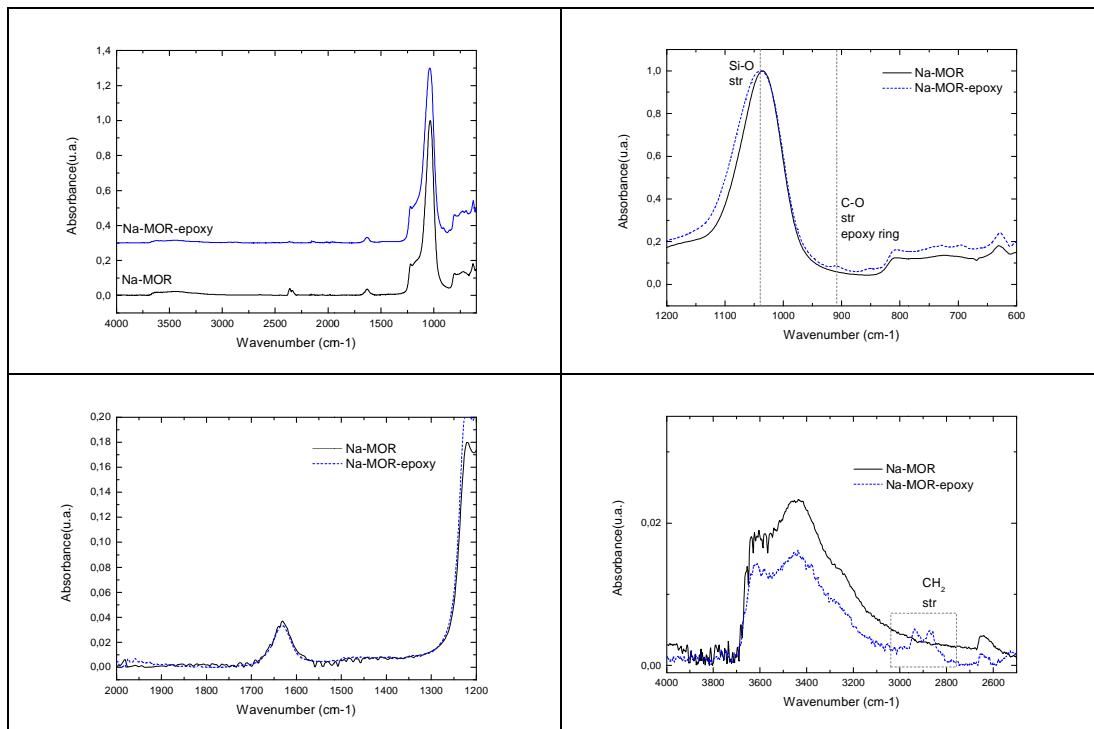


Figura LVIII: Análisis FTIR de Na-MOR-epoxy

La funcionalización con grupos imidazol sólo tuvo éxito por el método de grafting que utiliza como disolvente cumeno, como se muestra en la Figura LIX. La característica más notable es la saturación de los grupos Si-OH terminales que resultan



del acoplamiento de organosilanos acompañados por una disminución en la absorción dentro de la región (3700-3000 cm⁻¹).

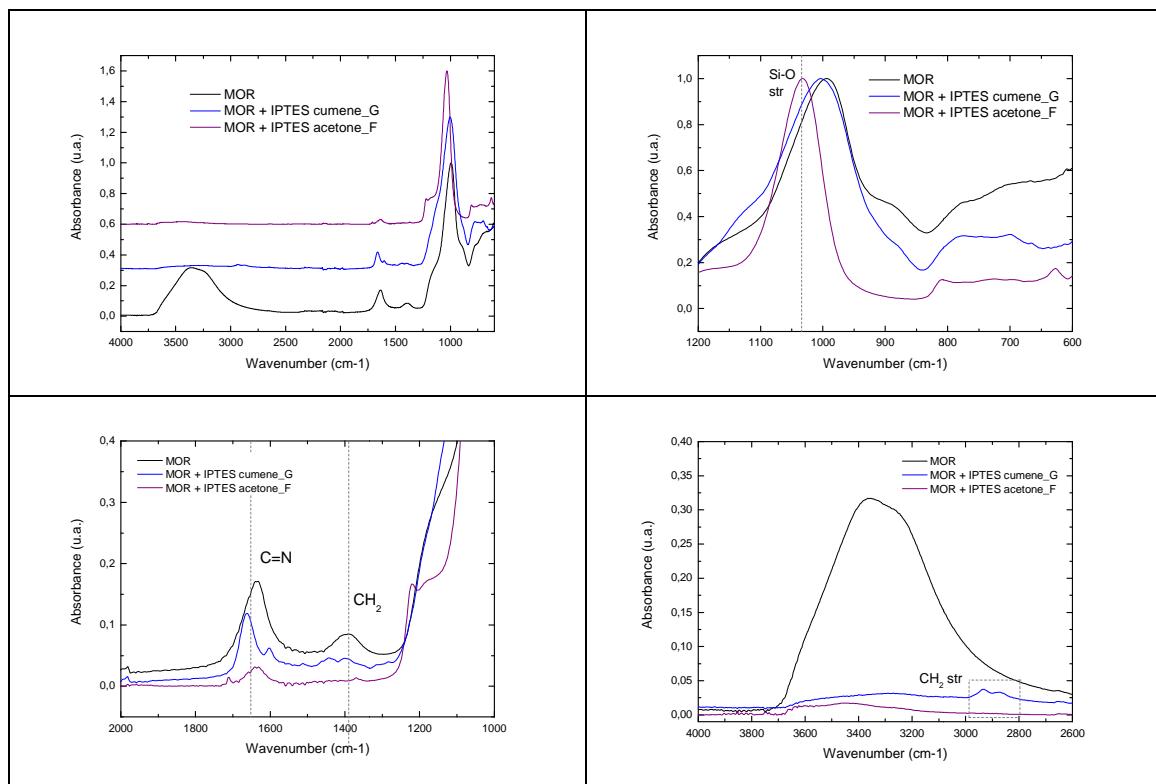


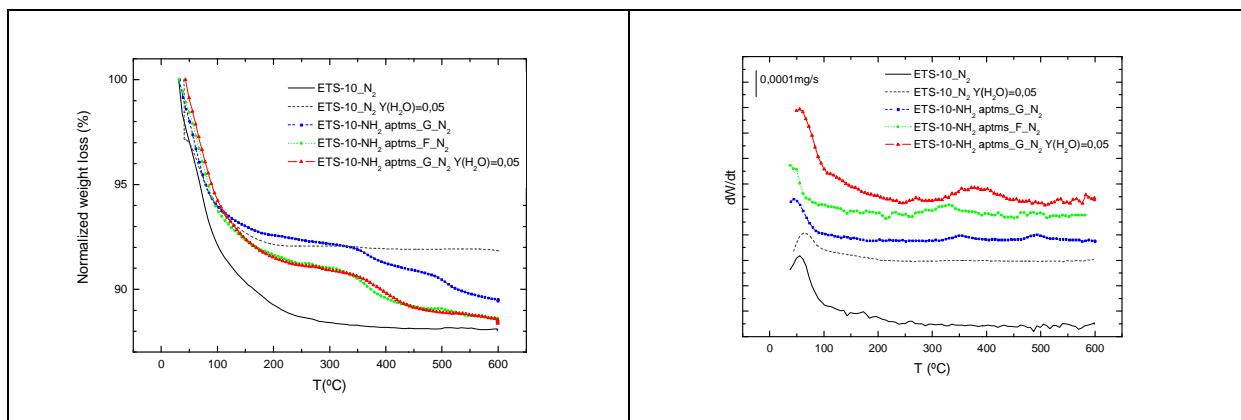
Figura LIX: Análisis FTIR de NaMOR-Im

VIII.II. Análisis termogravimétrico

Esta técnica de caracterización se ha utilizado principalmente para estudiar la descomposición y eventos de la degradación de materia orgánica y las propiedades de adsorción de agua. En particular, el análisis de TGA nos permitirá cuantificar la cantidad de grupos orgánicos unidos covalentemente a la superficie y distinguirlos de las especies sólo fisisorbidas. La preparación de la muestra consiste en una saturación de las muestras anteriores con los vapores de agua a temperatura ambiente. Los análisis de TGA se llevaron a cabo con N₂ como gas de arrastre (50 cm³/min) y 1 °C/min como velocidad de calentamiento hasta 600 °C. Experimentos adicionales se realizaron con un 5 % (porcentaje molar) de H₂O en el gas de arrastre en un intento de reproducir la presión parcial de agua de una pila de combustible.

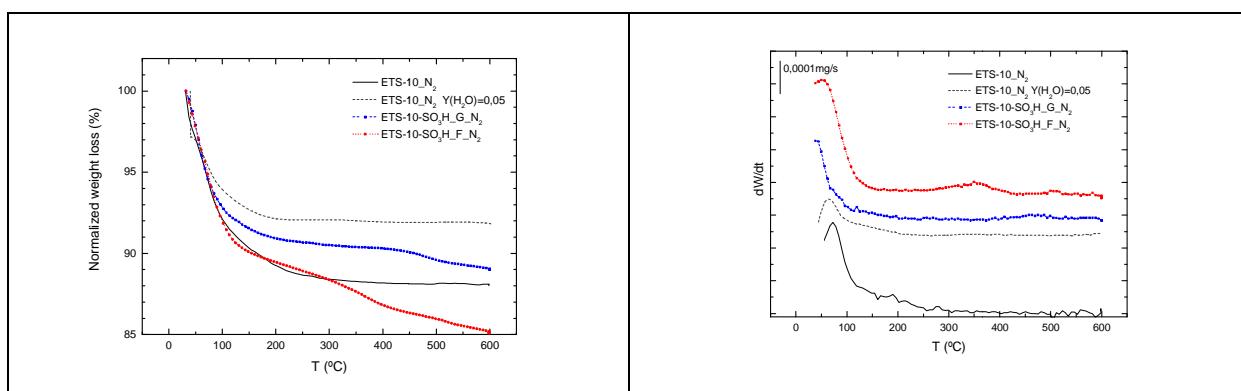
- **Análisis de TGA para K/Na ETS-10**

La Figura LX muestra las gráficas de TGA obtenidas para la ETS-10. Todos las muestras funcionalizadas con aminoácidos (véase la Figura LX.a) presentan capacidades de absorción de agua inferior a la observada para los cristales de ETS-10 utilizado como referencia, de acuerdo con los grupos silanol terminales de condensación. Sin embargo, los valores registrados para las muestras preparadas por el método de grafting son más bajos que sus homólogos preparados por el método de filming, por lo que el grado de funcionalización es mayor para este último (ya observado por el análisis de ATR-FTIR). A pesar de ello, la pérdida de peso total es más alta para la muestra de filming debido a la formación de varias capas. La cantidad de agua adsorbida aumenta cuando se alimentan 5070 Pa como presión parcial de H₂O continuamente a la cámara, como se esperaba, pero no se modifican los eventos de alta temperatura asociada a la eliminación del organosilano.

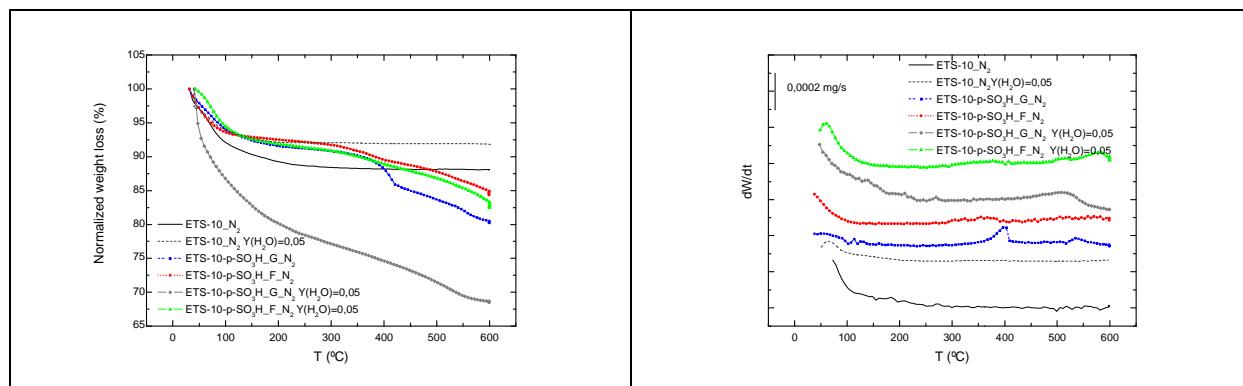
Figura LX.a: Análisis de TGA para ETS-10-NH₂

La ETS-10 funcionalizada con grupos SO₃H por el método de filming (ver Figura LX.b) presenta una capacidad de absorción de agua similar a la observada para los cristales de ETS-10. Por otra parte, la pérdida registrada de masa total es mayor en comparación con el método de grafting debido a la formación de varias capas. Un patrón diferencial se distingue claramente en la muestra de filming, exhibiendo dos valores de desorción y de descomposición a 349 °C y 505 °C, respectivamente. Sin embargo, la resistencia térmica a la humedad es más que suficiente para el funcionamiento en pilas de combustible.

Además, vale la pena mencionar que la presencia de grupos sulfónicos y fenil sulfónico sobre la superficie externa permiten casi mantener o incluso mejorar las propiedades de adsorción de agua de la ETS-10 como consecuencia de enlaces de hidrógeno.

Figura LX.b: Análisis de TGA para ETS-10-SO₃H.

La Figura LX.c recopila los análisis de TGA para la funcionalización con ph-SO₃H. Las gráficas diferenciales para el grafting indican claramente la presencia de dos picos a 403 °C y 540 °C, respectivamente. La presencia 5070 Pa de presión parcial de agua en la cámara tiene un notable efecto sobre el injerto de la muestra ya que provocan la descomposición de los grupos orgánicos unidos a la superficie en la zona de baja temperatura y el aumento de la capacidad de absorción de agua. Los valores de pérdidas totales de masa registrados para el grafting son muy dependientes de la presencia de humedad (hasta 12 puntos porcentuales). Por el contrario, las gráficas de filming son casi independientes de la humedad en la fase de gas debido a la estabilidad del conjunto multicapa-organosilano-polimerizado.

Figura LX.c: Análisis de TGA para ETS-10-ph-SO₃H

La Figura LX.d muestra los resultados de la funcionalización con grupos epoxy preparadas por el método de grafting utilizando tolueno como disolvente. No hay modificaciones en la zona de alta temperatura de las gráficas que se producen debido a la presencia de vapores de agua, lo que indica la estabilidad en presencia de humedad. Las pérdidas de peso son hasta 5 puntos porcentuales registrados en la región de alta temperatura (por encima de 250 °C), correspondiente a la descomposición del organosilano (a unos 350 °C).

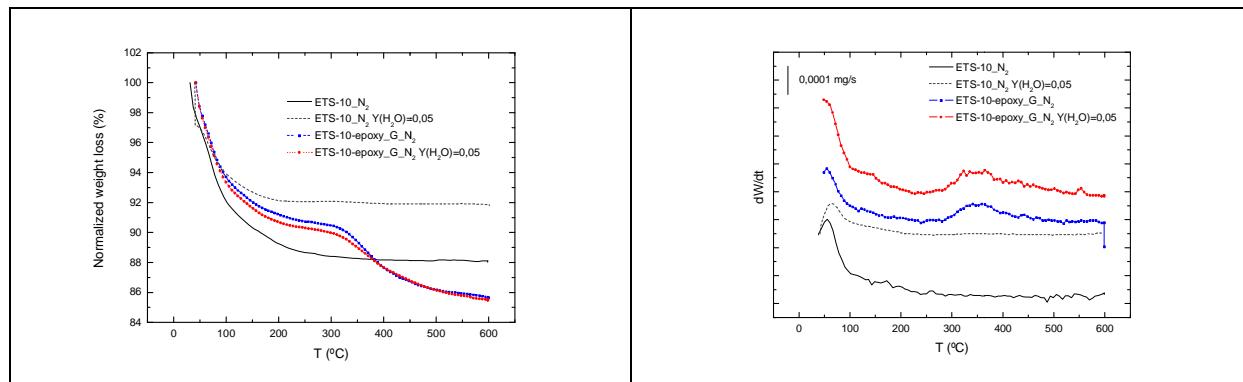


Figura LX.d: Análisis de TGA para ETS-10-epoxy

El comportamiento exhibido por los grupos imidazol se muestran en la Figura LX.e. Las capacidades de absorción de agua se ven dificultadas por la descomposición de los organosilanos en la región de baja temperatura (por debajo de 200 °C) altamente sensible para la muestra de ETS-10-IGPTES (hasta 57 % en peso) y exacerbado por la presencia de humedad (hasta un 65 %). Una descomposición del organosilano al principio también es observado para ETS-10-IPTES, a pesar de las pérdidas de peso son menos notorios (alrededor de 40% en total), debido al menor peso molecular del precursor organosilano. Estas observaciones están de acuerdo con la evaluación de las propiedades de conductividad por encima de 80 °C (ver apartado siguiente).

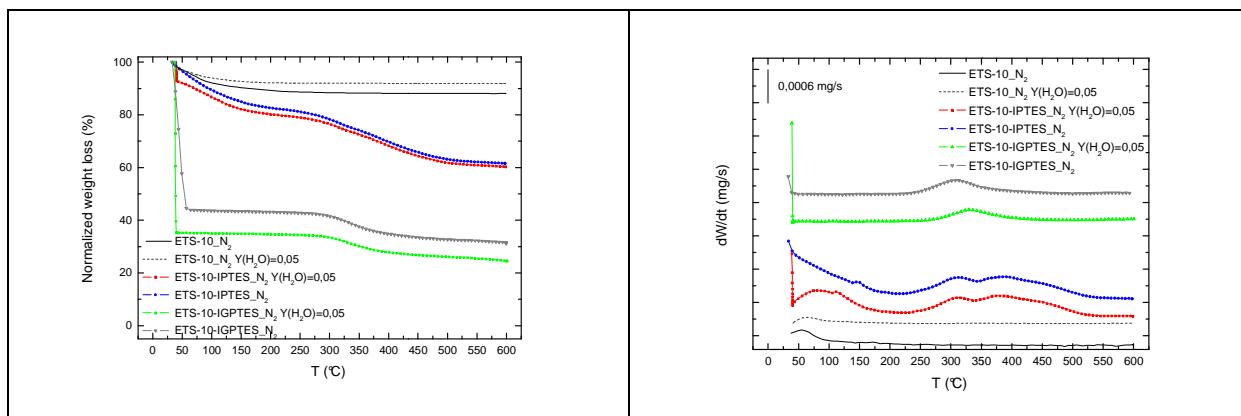


Figura LX.e: Análisis de TGA para ETS-10-Im

- **Análisis termogravimétrico para Na MOR**

Al igual que en la ETS-10, la Figura LXI muestra las gráficas de TGA obtenidas para la Na-MOR. Las curvas de TGA diferencial también se han incluido para mayor claridad.

Los termogramas obtenidos para la Na-MOR funcionalizada con grupos amino (Figura LXI.a) son consistentes los resultados obtenidos mediante FTIR.

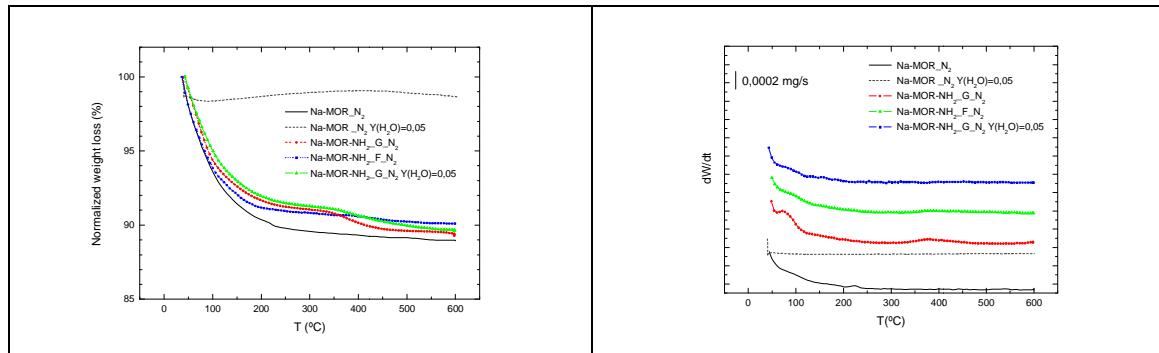


Figura LXI.a: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-NH₂

La Na-MOR funcionalizada con grupos sulfónico mediante grafting (ver Figura LXI.b) presenta una capacidad de absorción de agua similar a la observada para la Na-MOR, lo que concuerda con el grado más pobre de funcionalización (ya observada por análisis ATR-FTIR).

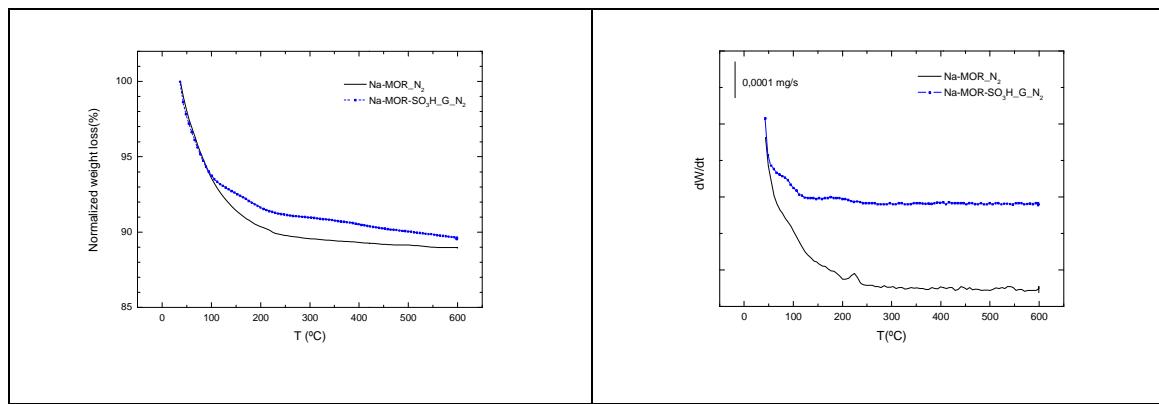


Figura LXI.b: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-SO₃H

La Figura LXI.c recopila los análisis de TGA para la Na-MOR funcionalizada con ph-SO₃H. Se observa un comportamiento muy distinto cuando los grupos fenil sulfónicos se adjuntan en lugar de los grupos sulfónicos a la superficie exterior. Para los dos métodos la cantidad de organosilano unido a la superficie es superior al 10 % en



peso. Sin embargo, múltiples eventos térmicos están registrados por debajo de 200 °C debido al agua fisisorbida y también a las moléculas de agua unidas a los grupos orgánicos.

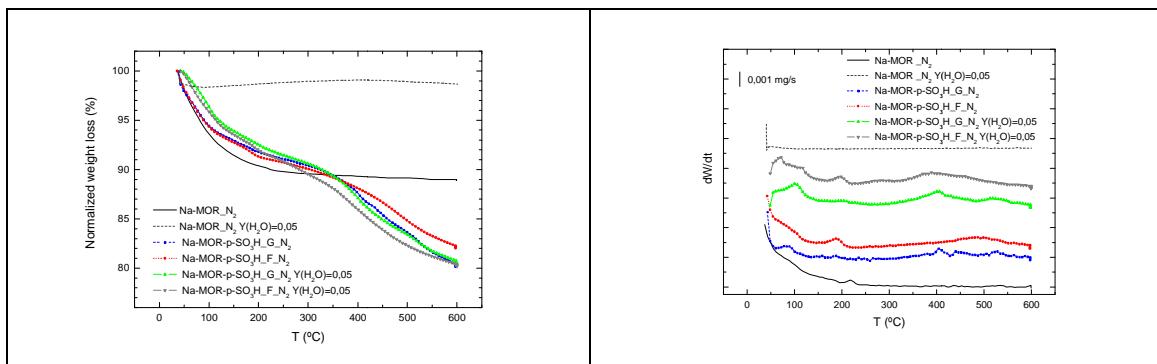


Figura LXI.c: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-ph-SO₃

La Figura LXI.d muestra los resultados de la Na-MOR funcionalizada con epoxy preparadas por el método de grafting utilizando tolueno como disolvente. La cantidad de organosilano unido a la superficie (que retiró a los 376 °C) representa el 14 % en peso. Las capacidades de absorción de agua son inferiores a los observados para Na-MOR sin importar el contenido de humedad en la fase gaseosa. Por otra parte, ninguna modificación en la región de alta temperatura de los termogramas se producen debido a la presencia de vapores de agua.

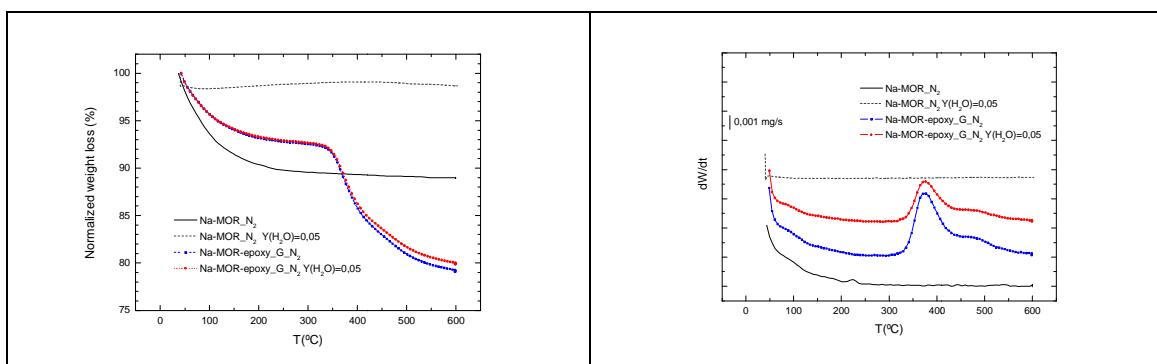


Figura LXI.d: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-epoxy

El comportamiento exhibido por la Na-MOR funcionalizada con IPTES se muestra en la Figura LXI.e. De manera similar a las muestras ETS-10-IPTES, las capacidades de absorción de agua se ven dificultadas por la descomposición del organosilano en la zona de baja temperatura (por debajo de 250 °C), aunque las pérdidas de peso son menos notorias que para las muestras de ETS-10 (alrededor de 10% en total), debido al menor grado de funcionalización alcanzado para la mordenita.

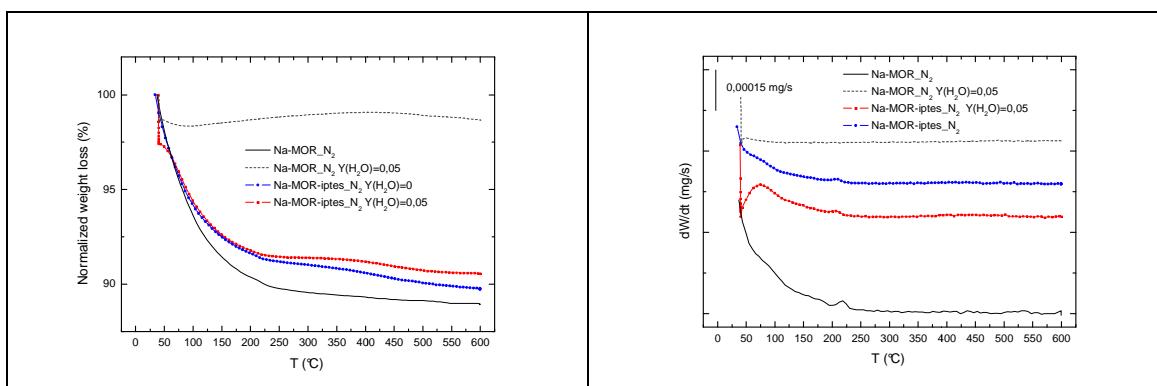
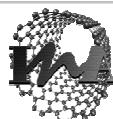


Figura LXI.e: Análisis de TGA para muestras de NaMOR-IPTES



VIII.III. Análisis XPS

Algunas de las muestras con la superficie modificada a través de la funcionalización fueron sometidas a XPS para propósitos de cuantificación. La Tabla XII muestra la energía XPS vinculante (eV) y la composición atómica (% atómico) de los elementos más representativos. De dicha información, se han calculado los ratios Si/E (E = N, S, C) (véase la Tabla XIII) y se comparó con los valores nominales de los precursores del organosilano (véase el Tabla XIV). Por lo tanto, a menores valores de Si/E, el grado más alto de funcionalización es más alto de la superficie exterior.

Tabla XII: Análisis XPS para la funcionalización de ETS-10

Muestra	Binding Energy in eV and (Composition) in Atomic %										
	O 1s	C 1s	Si 2p	Ti 2p	Na1s	K 2p	N 1s	F 1s	S 2p	Cl 2p	Ca2p
ETS-10-NH ₂	532 (41.59)	285 (20.95)	103 (24.22)	459 (2.11)	1072 (4.33)	294 (1.11)	400 (3.93)	685 (1.76)	-	-	-
ETS-10-SO ₃ H	532 (47.97)	285 (17.61)	102 (24.07)	459 (2.28)	1071 (4.88)	293 (1.34)	-	684 (0.30)	168 (1.55)	-	-
ETS-10-ph-SO ₃ H	533 (27.74)	285 (53.39)	103 (16.08)	460 (1.16)	1072 (0.11)	-	-	687 (0.46)	170 (1.05)	-	-

Tabla XIII: ratio atómico para la funcionalización de la ETS-10

Muestra	Si/N	Si/S	Si/C
ETS-NH ₂	6.16	-	1.16
ETS-SO ₃ H	-	15.53	1.37
ETS-ph-SO ₃ H	-	15.31	0.30

Tabla XIV: Composición nominal de los organosilanos usados para la funcionalización

Muestra	Si/N	Si/S	Si/C
ETS-NH ₂	1	0	0.17
ETS-SO ₃ H	0	1	0.17
ETS-phSO ₃ H	0	1	0.11



