

## **ANEXO I. MATERIALES POROSOS. ZEOLITAS Y TITANO-SILICATOS.**

### **I.1. Materiales zeolíticos**

#### **I.1.1. Sólidos porosos**

Los sólidos porosos continúan despertando un gran interés tanto científico como técnico debido a su capacidad para interactuar con los átomos, iones y moléculas no sólo en su superficie, sino en la mayor parte del material. Las aplicaciones tradicionales de estos materiales, por tanto, incluyen intercambio iónico, adsorción (para separación) y catálisis.

La distribución de tamaños, formas y volumen de los espacios porosos en estos materiales determina su capacidad para desarrollar la función deseada en una aplicación particular. Actualmente muchas investigaciones se centran en conseguir la uniformidad del tamaño, forma y volumen de los poros para dirigir estos materiales a propiedades de aplicación superiores. Además del espacio poroso, los átomos que lo configuran también son importantes ya que los capacitan para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, si los tamices moleculares son de sílice, son hidrofóbicos y adsorben componentes orgánicos del agua, mientras que si estos tamices son aluminosilíceos, son hidrófilos y se utilizan para adsorber agua a partir de solventes orgánicos [27].

#### **I.1.2. Nacimiento de los titanosilicatos**

Las zeolitas son los productos comerciales más valiosos como catalizadores, agentes ablandadores de agua, intercambiadores de iones y secuestrantes; sin embargo presentan algunas limitaciones, principalmente derivadas del tamaño de poro, ya que no sirven para catalizar moléculas de elevado tamaño.

En los últimos años se está invirtiendo un gran esfuerzo en la investigación de nuevos materiales que, entre otras cosas, sirvan para solucionar este problema. Aunque hace años que se tiene conocimiento de las propiedades catalíticas del titanio, existía la duda de si era posible la sustitución isomórfica de este elemento en la estructura de las zeolitas. La primera

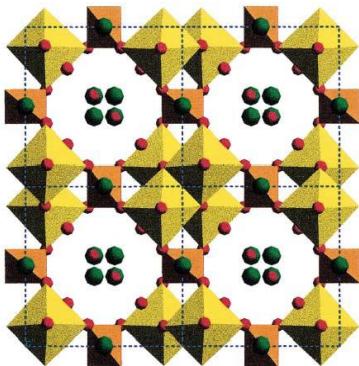
mención de titanio contenido en tamices moleculares data a 1967 cuando Young patentó este material. Sin embargo, dada la confusión sobre la reproducibilidad de la síntesis y el estado del titanio en estos sólidos, unida al hecho de que el parámetro de Pauling  $\rho = 0,515$  para el  $Ti^{+4}$  es mucho mayor que el para el  $Si^{4+}$ , parecía que la incorporación sería difícil.

El descubrimiento en 1983 de un titanosilicato microporoso cristalino que actuaba como catalizador con peróxido de hidrógeno, el TS-1, supuso un gran descubrimiento en la comunidad zeolítica.

Desde entonces, la investigación de nuevos materiales multifuncionales ha resultado en la preparación exitosa de varios titanosilicatos microporosos y laminares con aplicaciones potenciales en catálisis, intercambio iónico y procesos de separación [5]. Actualmente, no hay duda de que el titanio puede ser isomórficamente sustituido por silicio en la estructura zeolítica [4] y se reconoce que la combinación de grupos tetraédricos y octaédricos, como en el caso de los titanosilicatos, puede resultar también en la formación de estructuras abiertas que exhiben propiedades de intercambio iónico y catalíticas [27].

## 1.2. Titanosilicatos

Los titanosilicatos consisten en unidades tetraédricas de  $SiO_4$  y poliedros  $TiO_n$  [ $n= 5, 6$ ]. Su manera de conexión determina el tipo de topología de la estructura. Los átomos de titanio incorporados en la estructura pueden tener coordinación tetraédrica  $[TiO_4]$  octaédrica  $[TiO_6^{2-}]$ , pentaédrica o combinaciones de las anteriores. Al igual que las zeolitas, en su estructura hay cationes para compensar la carga negativa de la estructura y moléculas de agua. La figura 22 muestra una vista de un sodiotitanosilicato a lo largo del eje [0 0 1].



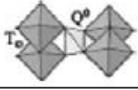
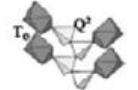
**Figura 22:** Vista de un sodiotitanosilicato. Octaedros  $\text{TiO}_6$  (amarillos) unidos mediante oxígenos (rojos) a tetraedros  $\text{SiO}_4$  (naranjas). Los canales están llenos con moléculas de  $\text{Na}^+$  (verde) y moléculas de agua (rojo).

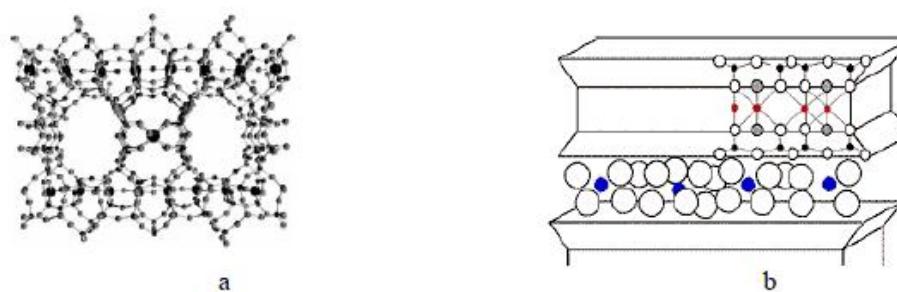
Los titanosilicatos se preparan, en general, bajo condiciones hidrotermales, en autoclaves revestidos de teflón, a temperaturas en un rango de 120 a 230 °C y tiempos que varían entre unas pocas horas y 30 días. El pH del gel de síntesis es normalmente alto, en el rango 10-13 (después de dilución 1:100). El sembrado del gel con una pequeña cantidad de la fase deseada es una práctica común.

El descubrimiento de este nuevo grupo de prometedores materiales ha estimulado los esfuerzos para la síntesis de nuevos titanosilicatos con propiedades ácido-base y estéricas adaptadas a nuevas aplicaciones. La optimización de las propiedades de los titanosilicatos conocidos y el desarrollo de nuevas estructuras titanosilíceas se facilita mediante el entendimiento de sus estructuras cristalinas, de las geometrías de coordinación y configuración de los enlaces Ti-Si en la estructura de enlaces covalente.

Características como el tamaño de la apertura del anillo o el espaciado laminar influyen en la selectividad estérica, mientras que la coordinación geométrica y las configuraciones de enlace controlan la distribución de los centros activos, influyendo en sus propiedades ácido-base y en la selectividad del material. Los esfuerzos de muchos investigadores se dirigen hacia la elucidación del mecanismo del crecimiento del cristal para desarrollar estrategias de síntesis que permitan preparar titanosilicatos con el sistema de poros deseado y funcionalidad y para controlar la calidad de los productos [20].

**Figura 23:**Características estructurales de algunos titanosilicatos y silicatos.

Nombre	Clasificación	Formula quimica	Estructura
ETS-4	Titanosilicato microporoso sintetico de la Zorita	$H_2Ti_4Si_{12}O_{38}(TiO)Na_8 \cdot 8.5H_2O$	
GTS-1	Titanosilicato microporoso	$HNa_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$	
ETS-10	Titanosilicato microporoso	$(Na,K)_2-TiSi_5O_{13}$	Figura 20a
AM-4	Titanosilicato laminar	$Na_4Ti_5Si_8O_{22}$	
ZSM-5 y TS-1	Titanosilicato microporoso estructura tipo MFI	$Nan(H_2O)[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \text{MFI}$ $n < 2$	
TI-beta	Titanosilicato microporoso isoestructural con la zeolitaBeta	$M_{2/n}AlO_2aSiO_2$ M:cation, valencia n y $5 < a < 10$	
Paranatisite	Titanosilicato denso	$Na_8Ti_{3.5}O_2(OH)_2(SiO_4)_4$	
Natisite	Titanosilicato denso	$Na_2(TiO)(SiO_4)$	
Sitinakite	Titanosilicato microporoso	$Na_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot 2H_2O$	
Montmorillonita	Silicato laminar	$(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$	Figura 20b



**Figura 24:** a) ETS-10: Tetraedros  $SiO_4$  y octaedros  $TiO_6$  b) Monotmorillonita: negro, Si;blanco, O (pequeño) y  $H_2O$  (grande); gris,  $OH^-$ ; rojo, Al/Mg y azul, cationes intercambiables.

## I.3. Principales campos de aplicación:

### I.3.1. Catalizadores

A día de hoy, sólo continúa el uso de oxígeno molecular para reacciones orgánicas dentro del campo de los procesos biológicos. Los procesos basados en peróxido de hidrógeno proporcionan una atractiva alternativa ya que el único subproducto es el agua.

La llegada de los catalizadores titanosilíceos ha hecho posible muchas síntesis y transformaciones orgánicas medioambientalmente aceptables. Estos catalizadores proporcionan la rutina del uso de oxidantes de peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos de alquino incluso en química fina.

La mayoría de la bibliografía está referida al TS-1 o Ti-beta, limitados, sin embargo, a su aplicación en sustratos simples, por tanto se está intentando desarrollar titanosilicatos con poros mayores y activos que sirvan para las reacciones que requieren funcionalidades reactivas y donde los dos anteriores no puedan ser utilizados.

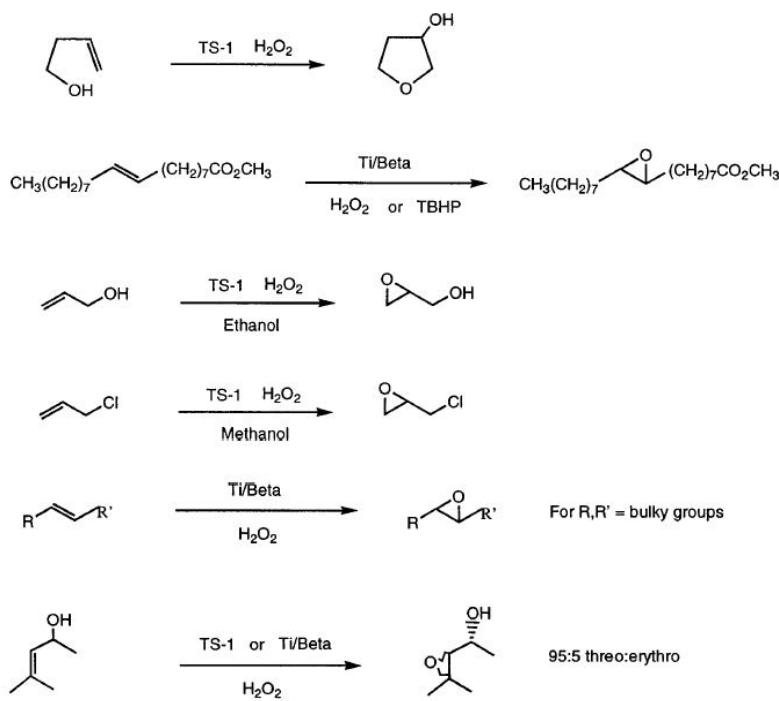


Figura 25: Reacciones de oxidación catalizadas por titanosilicatos

En la figura 25 se recogen algunas reacciones clásicas de oxidación donde han sido aplicados estos titanosilicatos microporosos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como alternativa a las aplicaciones convencionales.

Algunos trabajos han mostrado que muchos titanosilicatos zeolíticos pueden usarse para catalizar reacciones de oxidación e hidroxilación en varios procesos, mientras que otros titanosilicatos con estructuras únicas son efectivos en la eliminación selectiva de cesio de vapores de desecho con altas concentraciones de sodio.

Un campo emergente en el que las zeolitas en general y los titanosilicatos en particular están siendo aplicados, es el de los catalizadores ácidos de Lewis sólidos. Kobayashi y Nagayama mostraron como la actividad y la vida de un catalizador de ácido de Lewis microencapsulado en polímero y soportado sobrepasa considerablemente a su análogo homogéneo. Los titanosilicatos han demostrado ser ácidos de Lewis activos en solventes alcohólicos y ofrecen ventajas sobre otros catalizadores ácidos de Lewis sólidos.

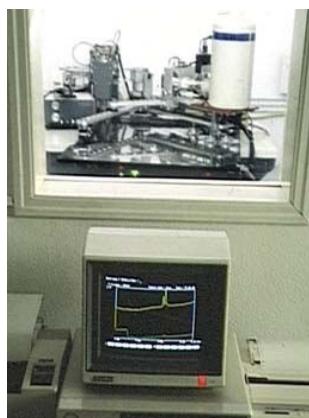
Esta utilidad ha sido ya demostrada en diferentes reacciones para el TS-1 y el Ti-beta. Los titanosilicatos microporosos ofrecen los beneficios usuales de un catalizador heterogéneo (fácil recuperación, regeneración, etc.) además de una geometría bien definida en las posiciones catalíticas [20]

## **ANEXO II: TECNICAS DE CARACTERIZACION**

### **II.1. Difracción de rayos X (XRD)**

Esta técnica analítica permite obtener información de las fases cristalográficas presentes en una muestra, algunas de sus aplicaciones son la determinación de la estructura cristalográfica en un compuesto, la identificación de los diferentes componentes de una muestra y el estudio de defectos o imperfecciones de los materiales. Consiste en incidir sobre una muestra un haz de rayos X colimado, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas.

Los espectros de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro modelo Rygaku/Max System (Figura 26), de cuyo funcionamiento se encarga el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.



**Figura 26:** Fotografía del equipo de XRD

### **I.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM, en inglés) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. La microscopía electrónica de barrido utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas de SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 100.000x) y mayor profundidad de campo.

Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utiliza principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica.

Los análisis se han realizado en el equipo perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada del Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza. El Microscopio Electrónico de barrido es el modelo SEM HITACHI S2300 (Figura 27)



Figura 27: Fotografía de equipo SEM

Las características principales del SEM HITACHI S2300 son:

Resolución	4.5 nm. (x20 – x200.000)
Sistema óptico a través de electrones.	Filamento: Tungsten Voltaje de aceleración: 0.5-30 kV Sistema de reducción de 3 lentes Sistema de deflexión electromagnética de 2 etapas. Apertura de las lentes del objetivo: 0.1-0.4 mm

Plataforma para muestras	Eje X: 0 – 80 mm Eje Y: 0 – 40 mm Ángulo de giro: -20º a 90º Distancia de trabajo: 5 – 35 mm Ángulo de rotación: 360º
Sistema de evacuación	1 bomba de difusión de aceite: 400L/s 1 bomba rotatoria de aceite: 160/min P=10-5 Torr.
Condiciones ambientales de trabajo	Temperatura: 15 – 30ºC Humedad < 70% Vibración < 5 Hz

### II.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión en modo de imagen, permite trabajar con alta resolución (hasta un millón de aumentos) siendo de esta manera muy útil para la observación de nuestro material microporoso, permitiendo la determinación de tamaños y observaciones submicrométricas.

Los análisis se realizaron en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El modelo que se empleó fue el JEOL-2000 FXII (Figura 28), el cual permite observaciones de hasta 0,28 nm de resolución y puede focalizar el haz de electrones de hasta 2 nm de diámetro y trabaja con voltajes de aceleración variables de 20 a 200kV. La muestra en polvo fue dispersada en acetona en baño de ultrasonidos durante 15 minutos, y depositada en una rejilla de carbono.



Figura 28: Fotografía del equipo de TEM.

#### II.4. Análisis de Adsorción: método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Una de las técnicas más aplicadas para la caracterización textural de muestras porosas. Mediante esta técnica se obtiene una isoterma cuyo tratamiento matemático sirve para determinar diferentes parámetros estructurales como la superficie específica, volumen y tamaños de poros de las diferentes porosidades encontradas, una valoración de la superficie química del adsorbente, y la naturaleza de la fase adsorbida.

La técnica de adsorción/desorción de nitrógeno está basada en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), cuya ecuación se muestra a continuación.. Consiste en hacer pasar por el sólido una corriente de gas inerte (en este caso N<sub>2</sub>) a través de una muestra de sólido previamente desgasificada, produciéndose adsorción física o fisisorción. Se hace un barrido de presiones a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> líquido (77K a 1 atmósfera), de modo que se representa el volumen adsorbido de N<sub>2</sub> frente a las distintas presiones relativas P/P<sub>0</sub>.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m \cdot C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_o}$$

Donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial de adsorbato  $P$ ,  $P_0$  es la presión de vapor de saturación del  $N_2$  a 77K,  $V_m$  es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y  $C$  una constante relacionada con la energía de adsorción:  $c=\exp[(\Delta H_A-\Delta H_L)/RT]$ , donde  $\Delta H_A$  se refiere al calor de adsorción y  $\Delta H_L$  calor de licuefacción.

La aplicación de esta técnica permite determinar la cantidad de un gas inerte que se requiere para formar una capa superficial, por adsorción física del mismo, con un espesor monomolecular en la muestra que se está analizando a una temperatura criogénica. El área ocupada por cada molécula de nitrógeno en estas condiciones es conocida y con este dato se puede determinar la superficie de la muestra tratada, a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{M}$$

Donde  $A$  es el número de Avogadro,  $M$  el volumen molar del gas y  $N$  el área media ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida en la monocapa.

Un análisis de las isotermas de adsorción también revela datos acerca de la estructura porosa de la muestra. La IUPAC (ver figura 29) ha establecido seis tipos de isotermas correspondientes a otros tantos tipos de estructuras porosas, pudiéndose conocer qué clases de poros tiene la muestra analizada: microporos, mesoporos o macroporos.

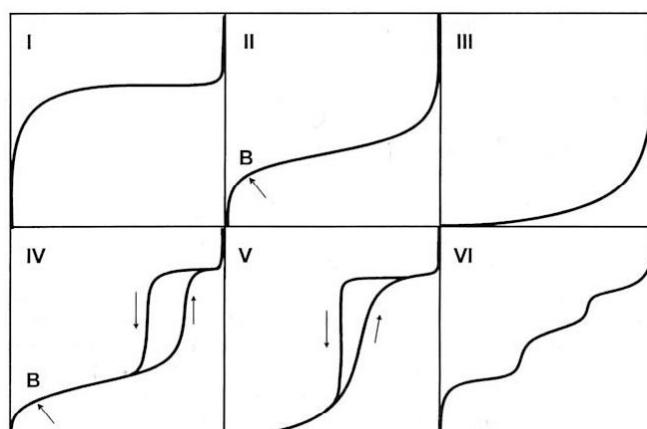
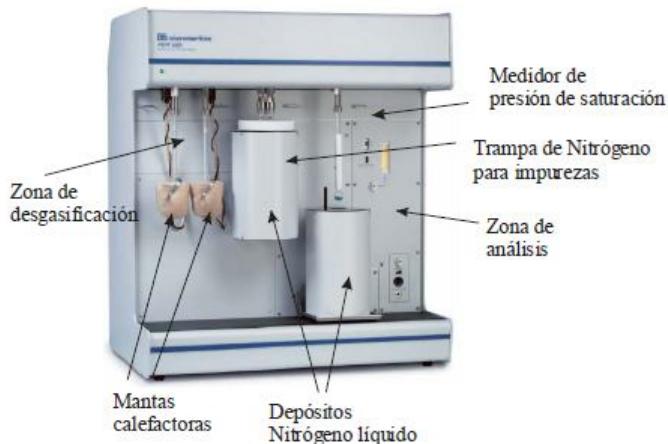


Figura 29: Clasificación de las isotermas según su forma

- Isotermas tipo I: Típicas de sólidos microporosos, el llenado de los poros tienen lugar mayoritariamente a presiones parciales bajas( $<0,1 P/P_0$ ), el proceso de adsorción de completa a  $\approx 0,5 P/P_0$
- Isotermas Tipo II: Describen la adsorción física de gases por sólidos no porosos. Un recubrimiento monocapa viene seguido de una adsorción multicapas de valores de  $P/P_0$  mayores. Esta isoterma es típica de carbones que contienen una mezcla de micro y mesoporosidad.
- Isotermas Tipo III y V: Son convexas hacia los ejes de la presión relativa. Estas isotermas son características de interacciones débiles gas-sólido. La de tipo III se origina a partir de sólidos no porosos y microporosos. La debilidad de las interacciones adsorbente-adsorbato causa que la adsorción a presiones relativamente bajas sea muy pequeña. Sin embargo, una vez que la molécula se ha adsorbido en un punto primario, las fuerzas adsorbente-adsorbato promueven una mayor adsorción en un proceso de cooperación, conocido como “la teoría del cluster”, como ocurre con las moléculas de agua en óxidos de las superficies carbonosas.
- Isotermas Tipo IV: Presentan una histéresis, cuya forma varia de un sistema de adsorción a otro. Las histéresis se relacionan con los sólidos mesoporosos, en los cuales tiene lugar una condensación capilar.
- Isotermas Tipo VI: Representa la formación completa de sucesivas capas monomoleculares. Estas isotermas en varios pasos son propias de superficies extremadamente homogéneas, no porosas, donde la altura de cada paso corresponde a la capacidad de la monocapa.

La estructura porosa y la superficie específica del material se midieron mediante adsorción/desorción de N<sub>2</sub>. El equipo empleado es un Micromeritics Tristar 3000 (Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente). Antes de la medida las muestras fueron desgasificadas a 250 °C durante 10 horas en un desgasificador VacPrep 061.

La fase de desgasificación previa a la medida consta de dos partes, primero la evacuación de la muestra calentando la muestra a 90°C a vacío durante una hora y después se mantiene el vacío aumentando la temperatura hasta 250°C.



**Figura 30:** Sistema experimental de medidas de poro y de superficie

## **ANEXO III: RESULTADOS**

A continuación se muestran los resultados de todos los experimentos que se han realizado en el transcurso de este proyecto.

La síntesis del ETS-10 se llevó a cabo tal y como se ha comentado en el apartado 2.1 de la memoria, obteniéndose en cada caso las mismas cantidades de titanosilicato ~ 3,5 gramos.

### **III.1- Tratamientos químicos para el desarrollo de mesoporosidad**

En la tabla 11 se recogen las condiciones de reacción llevadas a cabo con cada uno de los reactivos utilizados para la modificación de la mesoporosidad del titanosilicato ETS-10 de partida. En la columna de la derecha se muestran los gramos de producto obtenidos en cada tratamiento.

Tabla 11: Condiciones de reacción

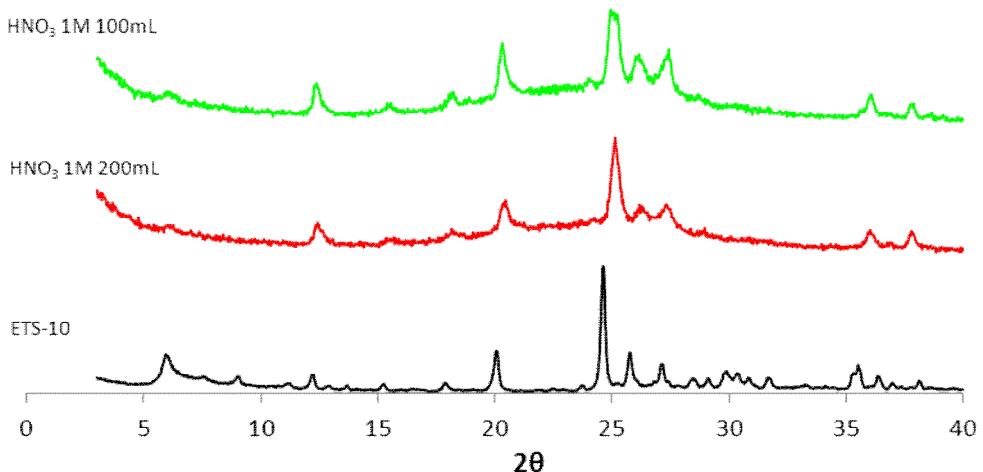
REACTIVO	ETS-10 (g)	CONCENTRACION	V (mL)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	P <sub>producto</sub> (g)
HNO <sub>3</sub>	0,5	1M	100	25	168	0,376
HNO <sub>3</sub>	0,5	1M	200	25	168	0,366
Histidina	0,5	0,2M	100	25	x	1,909
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,20	35%	20	25	2	0,172
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,20	20%	20	25	2	0,162
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,20	10%	20	25	2	0,175
NaOH	0,5	1M	100	25	168	0,3325
NaOH	0,5	0,1M	100	25	168	0,313
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5	4:1	100	90	6	0,279
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5	4:1	100	90	3	0,261
HAc	0,5	1M	100	25	168	0,364
HAc	0,5	1M	100	25	168	0,396
HAc	0,5	1M	100	60	24	0,384
HAc	0,5	2M	100	60	24	0,401
HAc	0,5	2M	100	25	168	0,413
HAc	0,5	4M	100	25	168	0,398
HAc	0,5	0.5M	200	60	24	0,352
HAc	0,5	0.5M	100	60	24	0,384
HAc	0,5	0.1M	200	60	24	0,364
HAc	0,5	0.1M	100	60	24	0,346
HAc	0,5	0.5M	200	40	24	0,350

<b>HAc</b>	0,5	1M	100	40	24	0,374
<b>HAc</b>	0,5	0.5M	200	90	24	0,323
<b>HAc</b>	0,5	1M	100	90	24	0,372
<b>HAc</b>	0,5	0.1M	100	90	24	0,3724
<b>HAc</b>	0,5	1M	200	60	2	0,375
<b>HAc</b>	0,5	1M	100	60	6	0,411

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante análisis de XRD y de adsorción de N<sub>2</sub> de todas las reacciones llevadas a cabo

### III.1.1.- Tratamientos con ácido nítrico.

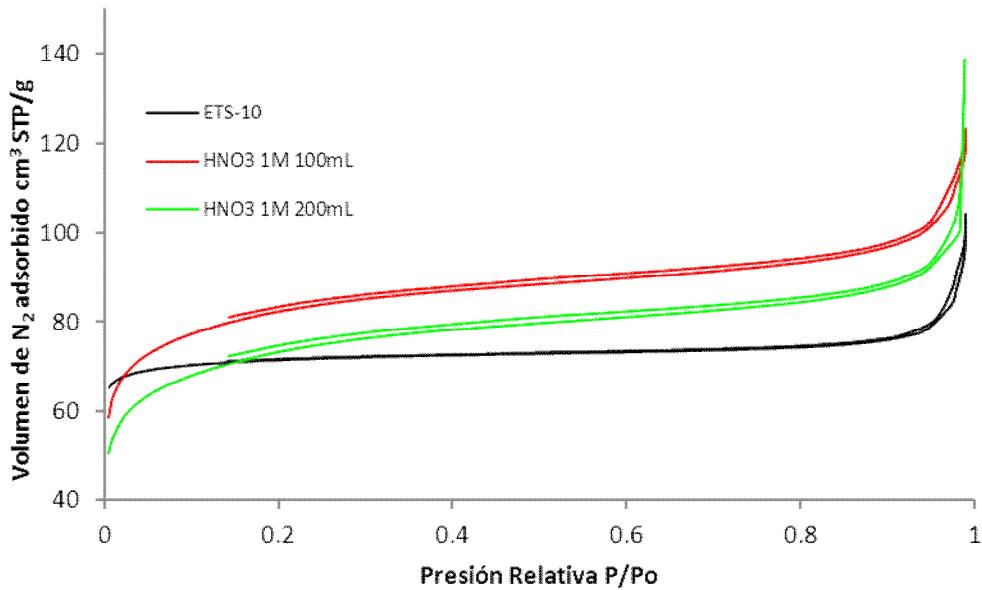
Los tratamientos se llevaron a cabo reaccionando 0,5g de ETS-10 con 100 y 200 mL de HNO<sub>3</sub> 1M, respectivamente, a temperatura ambiente durante una semana.



**Figura 31:** Estudio de la influencia de un tratamiento ácido con HNO<sub>3</sub> 1M mediante XRD

Después de realizarse un estudio XRD de las muestras tratadas con ácido nítrico, pudo observarse que la estructura interna del ETS-10 se destruía completamente, por lo tanto este tratamiento ácido resultaba demasiado fuerte para la formación de mesoporos en la estructura del titanosilicato. Como se muestra en la figura 32, la formación de poros es apreciable (se aumenta de 0,13 a 0,17 cm<sup>3</sup>/g) pero el aumento de área BET es prácticamente

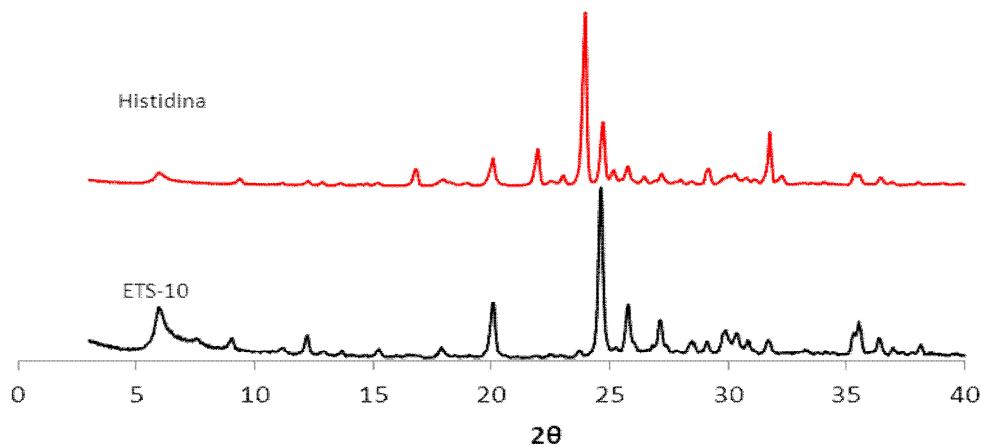
insignificante ( $278$  y  $249\text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente) (los resultados de todos los tratamientos llevados a cabo se muestran en la tabla 12 adjunta al final de este anexo).



**Figura 32:** Influencia de un tratamiento ácido con  $\text{HNO}_3$  1M en las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$

### III.1.2.- Tratamiento con Histidina.

Otro tratamiento llevado a cabo fue el tratamiento de la muestra de ETS-10 con una disolución de  $100\text{ mL}$  de Histidina  $0,2\text{M}$ , como se había utilizado en otras ocasiones en el laboratorio.



**Figura 33:** Estudio de la influencia de un tratamiento con histidina mediante XRD

Como puede observarse en el anterior diagrama de difracción de rayos X, el tratamiento llevado a cabo con Histidina también ataca la estructura del ETS-10 modificándola notablemente con una destrucción de picos propios del ETS-10 y la aparición de nuevos.

Por otro lado, la caracterización llevada a cabo mediante adsorción de N<sub>2</sub> dio bastantes problemas debido a que la presencia del aminoácido bloqueaba los poros del material. Por ello, se repitió el lavado de la muestra con agua destilada varias veces pero no fue posible eliminar el contenido orgánico de esta manera, por lo que la solución adoptada fue la calcinación de la muestra. La muestra calcinada dio resultados que no mostraron prácticamente ninguna mejora en cuanto a aumento de superficie específica BET, 245 m<sup>2</sup>/g, o aumento del tamaño de poros de la muestra, 0,14 cm<sup>3</sup>/g.

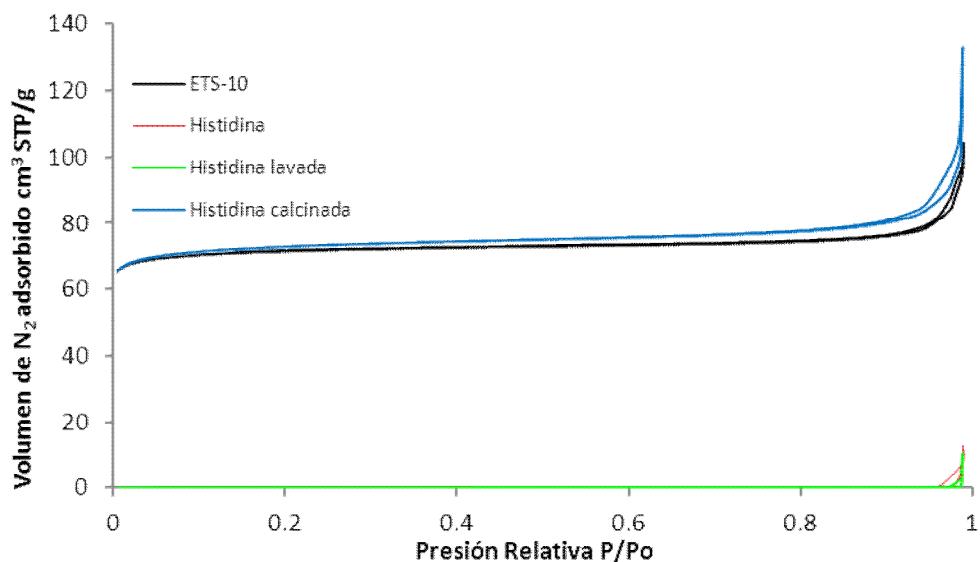
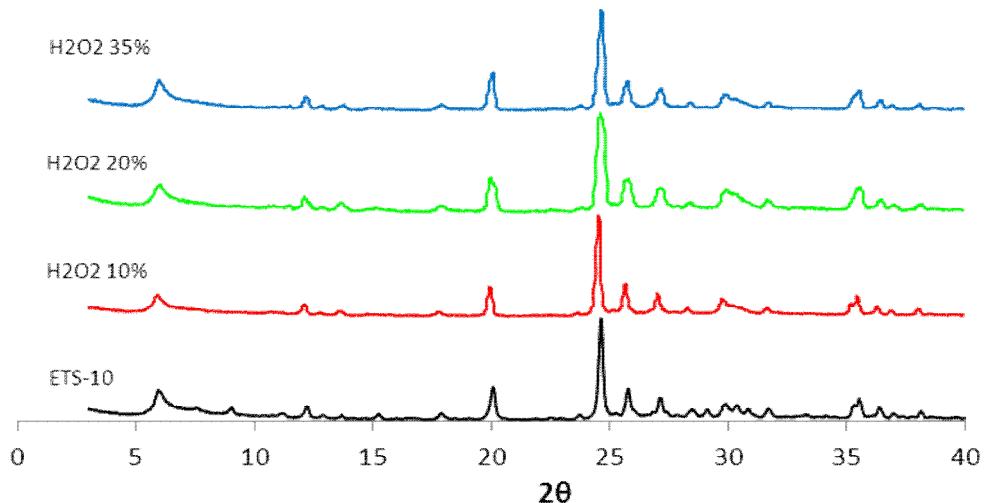


Figura 34: Influencia de un tratamiento con histidina en las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

### III.1.3.- Tratamientos con peróxido de hidrógeno

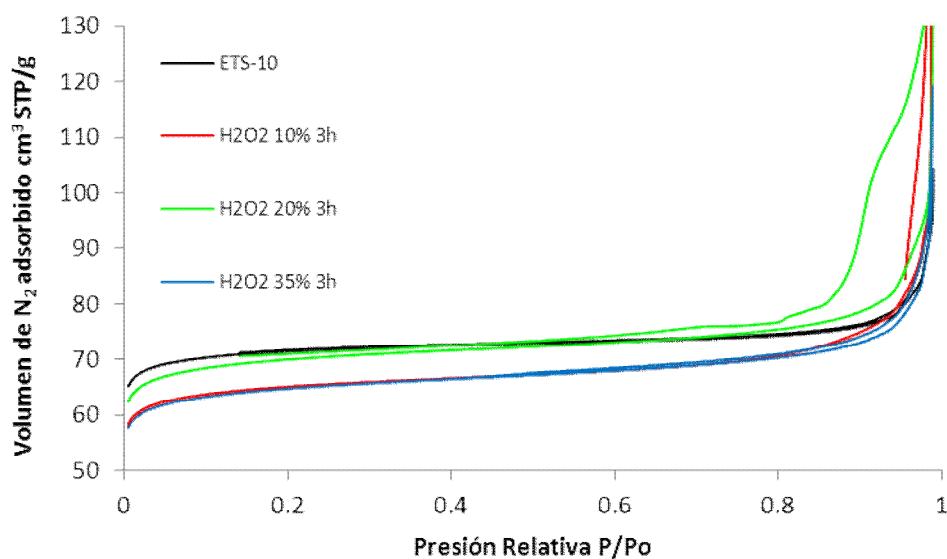
Los tratamientos del titanosilicato se han llevado a cabo con disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentraciones 10%, 20% y 35% respectivamente durante 3 h a temperatura ambiente.

Como puede observarse en la figura 35, después de la caracterización mediante XRD la estructura del ETS-10 permanece prácticamente intacta debido a que este tratamiento no resulta fuerte.



**Figura 35:** Estudio de la influencia de un tratamiento básico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante XRD

Por otro lado, este tratamiento no produce una formación de mesoporos o apertura de los mismos, consigiéndose áreas BET de 215, 230 y 214  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente.



**Figura 36:** Influencia de un tratamiento básico con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$

### III.1.4.- Tratamientos con HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En este caso, las reacciones se han llevado a cabo en una proporción 4:1 de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una temperatura de 90 °C durante 3 y 6 h.

Los difractogramas de rayos X que se han obtenido son los que se muestran a continuación, puede observarse claramente, una destrucción completa del titanosilicato.

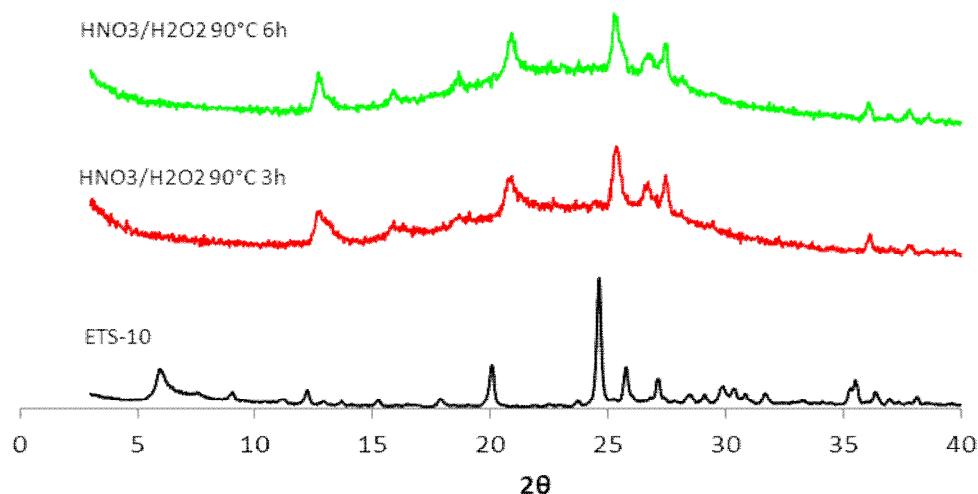
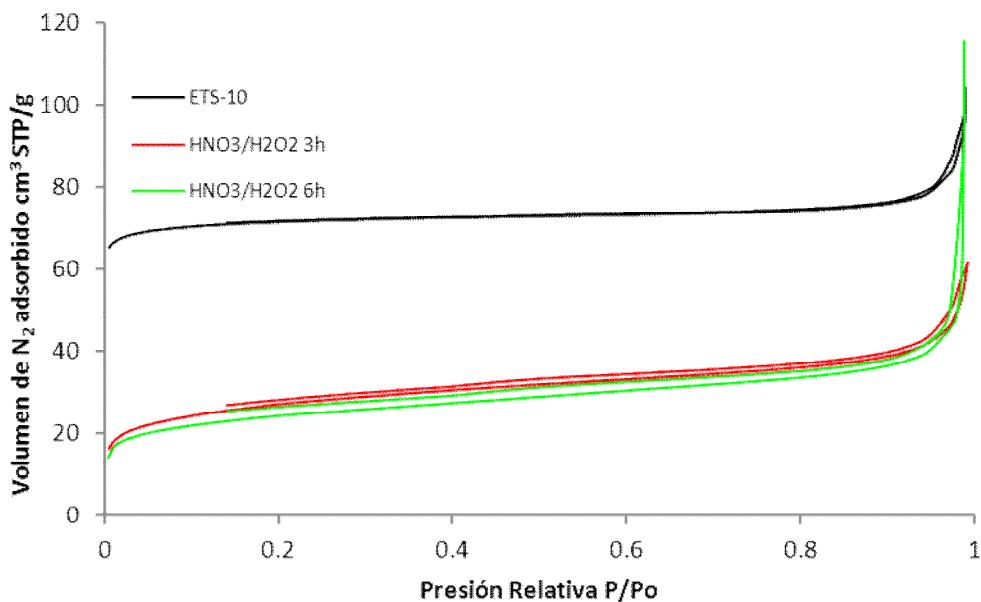


Figura 37: Estudio de la influencia del tratamiento HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante XRD

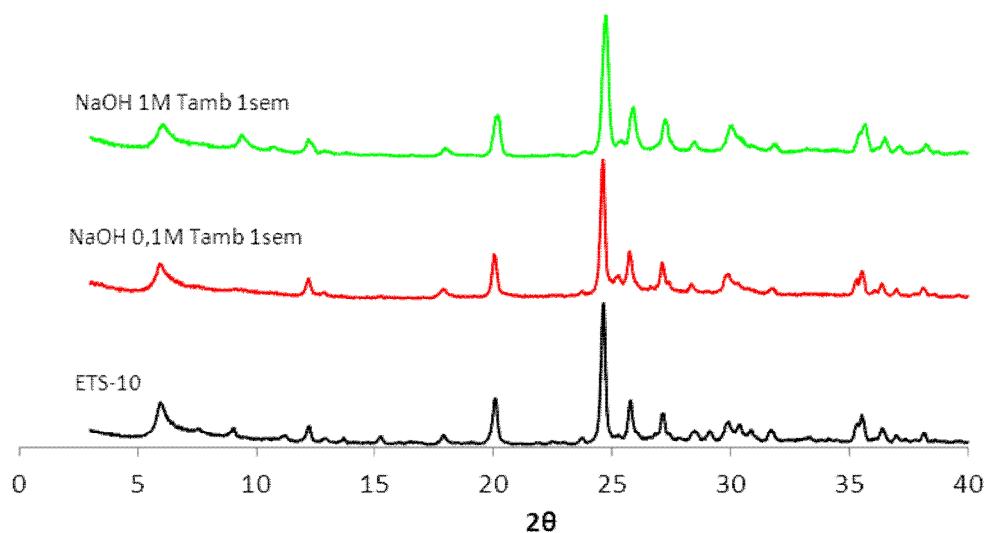
Por otro lado, según los resultados obtenidos en el análisis de adsorción de N<sub>2</sub>, el volumen de poros ha disminuido notablemente a 0,08 cm<sup>3</sup>/g al igual que el área BET que ha disminuido respecto al patrón inicial a más de la mitad obteniéndose valores de 93 y 84 m<sup>2</sup>/g respectivamente.



**Figura 38:** Influencia del tratamiento con  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  en las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$

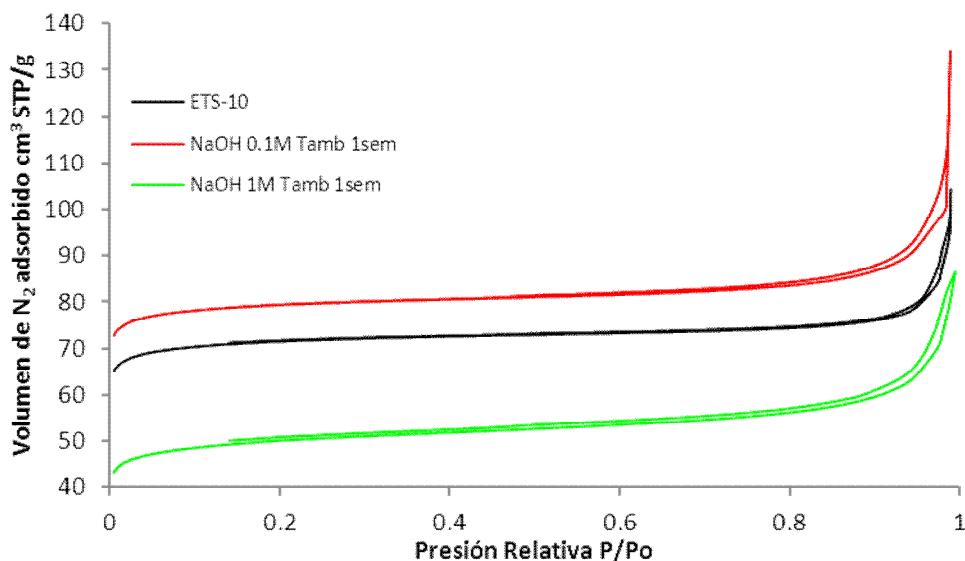
### III.1.5.- Tratamientos con NaOH

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



**Figura 39:** Estudio de la influencia del tratamiento con NaOH mediante XRD

Como puede observarse en el difractograma de rayos X anterior, la estructura del titanosilicato no se ve modificada, pero sin embargo su estudio de mesoporosidad nos indica que no se consigue formación de mesoporos ni apertura de los mismos. Además la superficie BET obtenida es baja como se muestra en la tabla 12 adjunta al final de este anexo, 264 y 168 m<sup>2</sup>/g



**Figura 40:** Influencia del tratamiento con NaOH en las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Además puede observarse según las isotermas obtenidas, que una concentración 1M de NaOH, resulta demasiado concentrada para el tratamiento, ya que se obtiene un descenso notable de la superficie específica de la muestra

### III.1.6.- Tabla de resultados

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos con la técnica de adsorción de N<sub>2</sub>, para cada tratamiento empleado como modo comparativo. Se muestra el área BET, el volumen de mesoporos y microporos de cada muestra y la distribución de tamaños de poro.

Muestra	$S_{\text{bet}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{poros}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	% mesoporos	% microporos	BJH Dads (nm)	BJH Ddes (nm)
ETS-10	229	0,13	0,10	27	73	15,8	18,5
HNO <sub>3</sub> 1M Tamb 1sem 100mL	278	0,17	0,08	54	46	5,8	6,4
HNO <sub>3</sub> 1M Tamb 1sem 200mL	249	0,16	0,06	59	41	7,9	9,0
Histidina 100mL- lavada	0,4	0,00				128,3	145,3
Histidina 100mL- calcinada	245	0,14	0,10	33	67	20,5	21,9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% 3h	214	0,13	0,09	36	64	17,5	18,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20% 3h	231	0,16	0,09	40	60	20,8	22,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10% 3h	214	0,14	0,09	39	61	81,8	105,9
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3h 90°C	94	0,08	0,01	81	19	6,9	7,5
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6h 90°C	85	0,08	0,01	82	18	17,1	19,8
NaOH 0,1M Tamb 1sem	265	0,15	0,11	29	71	22,4	23,1
NaOH 1 M Tamb 1sem	169	0,11	0,06	45	55	11,7	12,8
HAc 0,1M 60°C 24h 100mL	304	0,18	0,11	39	61	8,4	8,7
HAc 0,1M 60°C 24h 200mL	266	0,17	0,10	39	61	14,4	15,1
HAc 0,1M 90°C 24h	300	0,19	0,11	41	59	7,7	8,1
HAc 0,5M 40°C 24h 200mL	252	0,16	0,08	47	53	8,1	8,8

<b>HAc 0,5M 60°C 24h 100mL</b>	224	0,16	0,09	47	53	8,8	9,1
<b>HAc 0,5M 60°C 24h 200mL</b>	246	0,17	0,09	47	53	8,5	9,1
<b>HAc 0,5M 90°C 24h 200mL</b>	364	0,22	0,07	70	30	6,5	7,4
<b>HAc 1M Tamb 1 sem 100mL</b>	305	0,21	0,09	55	45	10,0	10,4
<b>HAc 1M Tamb 1sem 100mL</b>	355	0,23	0,12	49	51	7,1	7,5
<b>HAc 1M 40°C 24h 100mL</b>	252	0,15	0,10	39	61	10,1	10,8
<b>HAc 1M 60°C 2h 200mL</b>	218	0,14	0,08	40	60	7,6	8,1
<b>HAc 1M 60°C 6h 100mL</b>	248	0,15	0,09	39	61	9,0	9,6
<b>HAc 1M 60°C 24h 100mL</b>	594	0,38	0,18	54	46	8,7	9,0
<b>HAc 1M 90°C 24h 100mL</b>	293	0,18	0,09	50	50	6,8	7,4
<b>HAc 2M Tamb 1sem 100mL</b>	192	0,13	0,07	49	51	10,3	11,0
<b>HAc 2M 60°C 24h 100mL</b>	294	0,18	0,09	50	50	6,8	7,2
<b>HAc 4M Tamb 1sem 100mL</b>	284	0,19	0,10	49	51	14,5	15,3