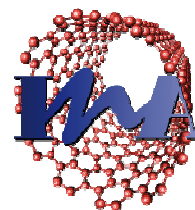




**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza**



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

**Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del
Medio Ambiente**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROESFERAS HUECAS DEL TITANOSILICATO MICROPOROSO ETS-10

Trabajo Fin de Máster

**Máster Universitario en Iniciación a la Investigación
en Ingeniería Química y del Medio Ambiente**

**Autor: Sorribas Roca, Sara
Director: Coronas Ceresuela, Joaquín
Septiembre 2011**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROESFERAS HUECAS DEL TITANOSILICATO MICROPOROSO ETS-10

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es preparar microesferas huecas del titanosilicato ETS-10 en las que el acceso al hueco interior, que podría tener especies con propiedades catalíticas o de adsorción, estaría controlado por la microporosidad característica del ETS-10.

Las aplicaciones futuras de este material incluyen, entre otras, la formulación de membranas híbridas titanosilicato-polímero para la separación de gases, combinando las ventajas del polímero (fácil procesado y bajo coste) con las propiedades separativas del material (alto flujo por el hueco interior y tamizado molecular en el caparazón).

Estas esferas se beneficiarían de la ventaja de que el titanosilicato ETS-10, a diferencia de la silicalita-1 utilizada anteriormente con el mismo objeto, no necesita de agentes orgánicos directores de la estructura para su preparación. Esto supone un ahorro en la síntesis al no requerir de compuestos orgánicos ni de una calcinación final. Además, se contaría con esferas huecas cuyo carácter hidrofílico completaría las aplicaciones encontradas para las esferas huecas de silicalita-1.

La formación de esferas huecas de ETS-10 requiere varias etapas. En primer lugar se sintetizan las esferas mesoporosas de sílice (MSSs) que actúan tanto de plantilla esférica como de fuente de silicio para la formación del caparazón de ETS-10. Las MSSs se siembran con cristales de ETS-10, por lo que se tratan previamente con un polícatión (PDDA) que permitirá la deposición por atracción electrostática. Por último, se añade el gel de síntesis para llevar a cabo la síntesis hidrotermal y obtener las esferas huecas de ETS-10.

Los materiales obtenidos se caracterizan por diversas técnicas (SEM y TEM, EDX, XRD, adsorción-desorción de N₂, DLS, potencial Z) que permiten obtener información acerca de su morfología, tamaño, estructura, composición y propiedades de adsorción.

En este trabajo se realiza un extenso estudio acerca de la influencia de los diferentes parámetros de síntesis del ETS-10 tanto en el tamaño de partícula como en la cristalinidad del producto final. Se ha conseguido una reducción de la temperatura y del tiempo de síntesis del ETS-10, así como una reducción en el tamaño de los cristales a nivel nanométrico (80 nm), nunca reportados anteriormente. Estos cristales permiten en la etapa de siembra un recubrimiento homogéneo en toda la superficie de las esferas de sílice. En el tratamiento hidrotermal de las esferas sembradas se ha estudiado la influencia de la temperatura y tiempo de síntesis, de la fuente de titanio y del porcentaje de silicio aportado por las esferas. Utilizando TiCl₃ como fuente de titanio, a 195°C y 48h se han consiguiendo esferas huecas con un recubrimiento parcial de ETS-10, según muestran los resultados de SEM y XRD, y con un área BET de 155 m²/g, similar a la de los cristales de ETS-10.

Me gustaría agradecer a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo, especialmente a mi director Joaquín Coronas, a Carlos Téllez y a mi compañera Beatriz Zornoza, por la ayuda prestada e interés mostrado en todo momento. También agradecer a mis compañeros de laboratorio por estar siempre ahí.

MUCHAS GRACIAS A TODOS

Sara.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 MCM-41.....	2
1.1.1. Esferas de sílice mesoporosa	2
1.2 TITANOSILICATO ETS-10	2
1.3 ESFERAS ZEOLÍTICAS HUECAS	3
1.4 OBJETIVOS DEL TRABAJO FIN DE MASTER	4
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	5
2.1. SÍNTESIS DE ESFERAS MESOPOROSAS.....	5
2.2. SÍNTESIS DE CRISTALES DE ETS-10 PARA SIEMBRA	6
2.3. ETAPA DE SIEMBRA	8
2.4. SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ETS-10	9
2.5. CARACTERIZACIÓN	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
3.1 SÍNTESIS DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA.....	13
3.2 SÍNTESIS DE CRISTALES DE ETS-10 PARA SIEMBRA	14
3.3 ETAPA DE SIEMBRA	20
3.4 SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ETS-10	22
4. CONCLUSIONES	29
5. TRABAJO FUTURO	31
6. REFERENCIAS.....	33
7. ANEXOS	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Esquema de sólidos porosos nanoestructurados	1
Figura 1-2. Estructura tridimensional del ETS-10 [18].	3
Figura 2-1. Proceso propuesto para la formación de las esferas de ETS-10 huecas.....	5
Figura 2-2. Micelas cilíndricas formadas por la unión de moléculas de surfactante, rodeadas por el silicio condensado.....	6
Figura 2-3. Autoclave utilizado para la síntesis hidrotermal.....	8
Figura 2-4. Potencial Z (mV) en función del pH para el ETS-10 en disolución acuosa [36].....	9
Figura 3-1. Imágenes SEM de las MSSs obtenidas a diferentes tiempos de síntesis a 90°C.....	13
Figura 3-2. Gráfica de a) distribución de diámetro de poro (adsorción) y b) isothermas de adsorción/desorción de N ₂ , calculadas por el método BJH	14
Figura 3-3. Proceso de formación de cuarzo en la síntesis del ETS-10 [34].	16
Figura 3-4. Imágenes SEM de los cristales a) 195_Ti ₂ _36h y b) 180_TiCl ₃ _48h.	17
Figura 3-5. Imágenes TEM de la muestra 180_TiCl ₃ _48h.....	17
Figura 3-6. Distribución de tamaños de partícula (en número) de la muestra 180_TiCl ₃ _48h, y tabla con los parámetros obtenidos en la medida DLS.....	18
Figura 3-7. XRD de las dos muestras utilizadas como semillas.	19
Figura 3-8. Isothermas de adsorción/desorción de N ₂ de las muestras utilizadas como semillas.	20
Figura 3-9. a) Esferas sembradas con cristales 180_TiCl ₃ _48h, b) Síntesis hidrotermal de las esferas sembradas, a 180°C, 48 horas.	21
Figura 3-10. Siembra de las esferas con 180_TiCl ₃ _48h (ETS-10 nanométrico) tras el proceso de optimización.....	21
Figura 3-11. a y b) Siembra con 180_TiCl ₃ _48h (ETS-10 nanométrico) y con 195_TiO ₂ _36h (ETS-10 de 400 nm) respectivamente, c y d) síntesis a 195°C y 42 h de las siembras a y b respectivamente	22
Figura 3-12. Imágenes de SEM de las muestras: a) E230_Ti ₁ _24h_80, b) síntesis sin esferas (230_Ti ₁ _24h). Imágenes TEM y SEM de las muestras c, d) síntesis E195_Ti ₂ _36h_80, e, f) síntesis E180_Ti ₂ _36h_80.....	24
Figura 3-13. Imágenes SEM de la síntesis 195_Ti ₂ _36h, con diferentes % de silicio aportado por las esferas, a) 30%, b) 40% c) 60% y d) 80%.	25
Figura 3-14. XRD de las diferentes muestras a 195°C y diferentes % de sílice aportado por las esferas.	26
Figura 3-15. Imágenes TEM y SEM de la muestra E195_Ti ₂ _42h_80	27
Figura 3-16. Mapa de dispersión SEM/EDX de la muestra E195_Ti ₂ _42h_80.....	27
Figura 3-17. Superficie específica de las muestras MSS, MSS sembrada, MSS tras la síntesis hidrotermal y ETS-10.....	28
Figura 3-18. Imágenes SEM de la muestra E195_TiCl ₃ _48h_100.....	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Condiciones de síntesis de ETS-10 reportadas en bibliografía con el correspondiente tamaño de cristal.....	7
Tabla 3-1. Estudio textural de las MSSs de la Fig. 3-1.....	13
Tabla 3-2. Resumen de las síntesis de ETS-10 realizadas a diferentes temperaturas, tiempos y fuentes de titanio, con el producto y tamaño de cristal obtenido. Q=cuarzo.....	15
Tabla 3-3. Resultados de adsorción de N ₂ para cristales de ETS-10 de diferente tamaño.	19
Tabla 3-4. Condiciones de síntesis empleadas para la formación de esferas huecas.....	23

1. INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Fin de Master se debe al interés suscitado por la síntesis de nuevos materiales nanoestructurados para la optimización de procesos, dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), que pertenece al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, y al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA).

En concreto, este trabajo se centra en la obtención y caracterización de microesferas huecas del titanosilicato microporoso ETS-10, nunca reportadas anteriormente. La idea de sintetizar este tipo de estructura surge de la importancia de obtener un material con baja densidad, gran superficie específica, posibilidad de encapsulación y caparazón permeable con porosidad variable, que serviría para múltiples aplicaciones. Se pretende emplear este material como componente de membranas mixtas polímero-titanosilicato, para aumentar la eficacia tanto en la preparación de la membrana como en el comportamiento de ésta en separación de gases. Además, al usar el ETS-10 en lugar de la zeolita convencional silicalita-1 [1], se estaría poniendo en marcha un procedimiento sin el uso de agentes orgánicos directores de la estructura, lo que evitaría su calcinación.

En la Figura 1-1 se muestra un esquema de diferentes sólidos porosos nanoestructurados relacionados con el ETS-10, con el objetivo de situar los materiales que se van a estudiar en este trabajo.

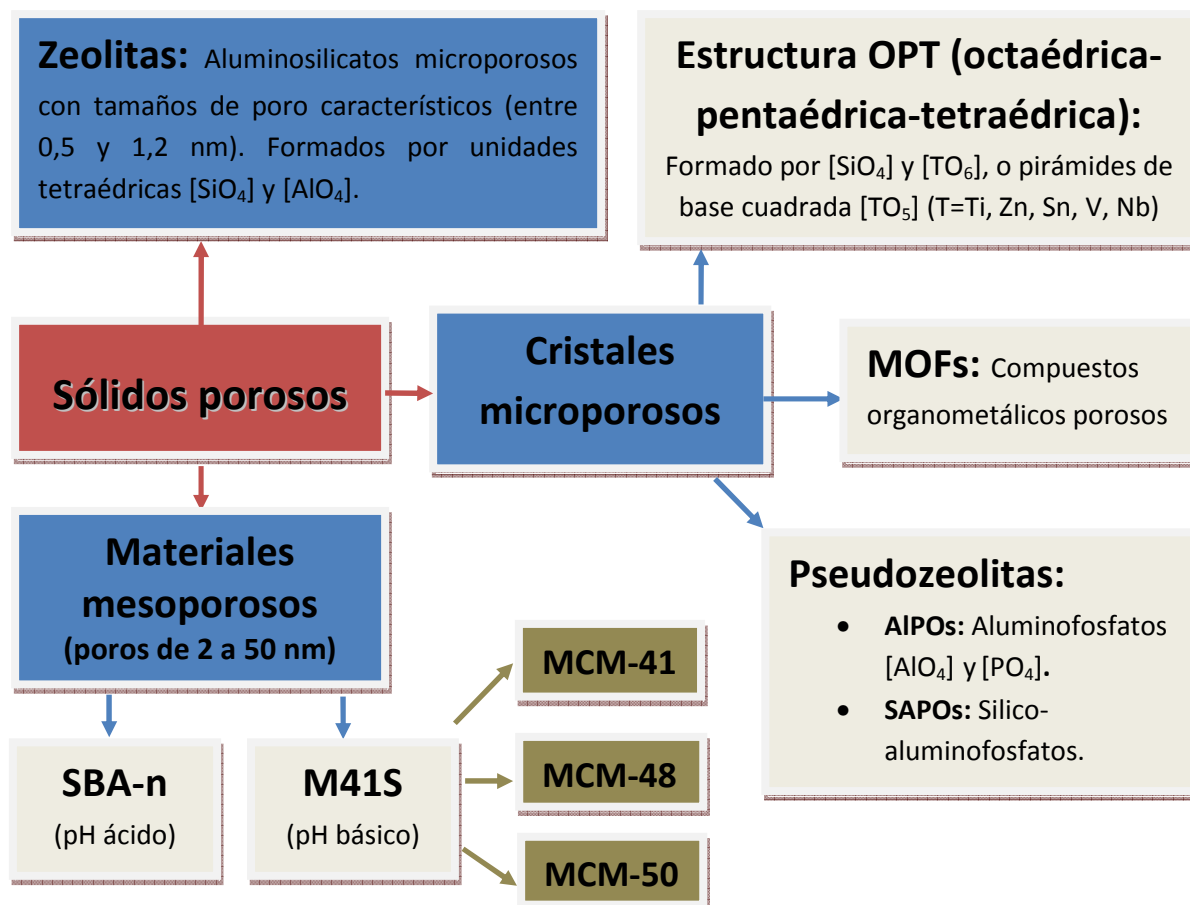


Figura 1-1. Esquema de sólidos porosos nanoestructurados

En este proyecto se va a trabajar tanto con materiales mesoporosos, esferas de sílice de MCM-41 que servirán como plantilla esférica y como fuente de silicio, como con materiales microporosos, titanosilicato ETS-10 para conformar la capa zeolítica.

1.1 MCM-41

Aunque existe una gran variedad de materiales mesoporosos, destacan algunos silicatos por su estrecha distribución de tamaños de poro y su regularidad de forma y disposición de sus poros, es decir, por su ordenamiento. Se diferencian con respecto a las zeolitas además de por su mayor tamaño de poro, por su esqueleto estructural, formado únicamente por sílice amorfa con poros ordenados. Entre estos materiales interesa aquí el MCM-41, con una estructura de poros hexagonal y unidimensional, que pertenece a la familia M41S. En el apartado I.I del anexo I se explica el proceso de síntesis de este material.

1.1.1. Esferas de sílice mesoporosa

La sílice mesoporosa se puede presentar en una gran variedad de formas según las condiciones de síntesis empleadas (tubos huecos [2], fibras, espirales y discos [3], esferas huecas [4] o sólidas [5]). A su vez, existen una gran variedad de métodos que dan lugar a esferas de sílice con diferentes características: tamaños de poro nanométricos [6-8], micrométricos [9] o incluso de cientos de micras [10]. En este trabajo se va a utilizar el método propuesto por Schulz-Ekloff y cols. [11], donde se obtienen esferas mesoporosas de tamaño de 2 a 4 μm , con una distribución de diámetros de poro bimodal: un sistema de poros similar a los del MCM-41 (2,7 nm), y el otro con un tamaño mayor (10-15 nm).

Además de su porosidad y tamaño modificable, estas esferas de sílice destacan por su alta estabilidad mecánica y química, alta área específica y facilidad a la hora de funcionalizar su superficie o incorporar especies en su interior que modifiquen sus propiedades. Todas estas características, junto con su baja toxicidad y biocompatibilidad y su carácter hidrofílico, hacen que este material sea atractivo para el transporte de fármacos como sistema de liberación controlada dentro del campo de la medicina [12], además de cómo carga en membranas híbridas para la separación de mezclas gaseosas [13, 14].

1.2 TITANOSILICATO ETS-10

ETS-10 (Engelhard titanosilicate-10) hace referencia a un titanosilicato microporoso con fórmula empírica $(\text{K},\text{Na})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, descubierto en 1989 por Kuznicki [15] aunque su estructura fue resuelta por primera vez en 1994 por Anderson y cols. [16]. Este material se encuadra en la familia de materiales con una estructura tipo OPT y está formado por octaedros TiO_6 y tetraedros SiO_4 unidos por átomos de oxígeno [17]. Las cadenas lineales $\text{O-Ti}(\text{O-})_4\text{-O-}$ que corren a lo largo de los ejes a y b, rodeadas por las unidades tetraédricas SiO_4 , forman un sistema de poros tridimensional con un cierto grado de desorden. En la Fig. 1-2 aparece la morfología de bipirámide truncada propia de este material, con la distribución de poros cilíndricos a lo largo de las direcciones [100] y [010].

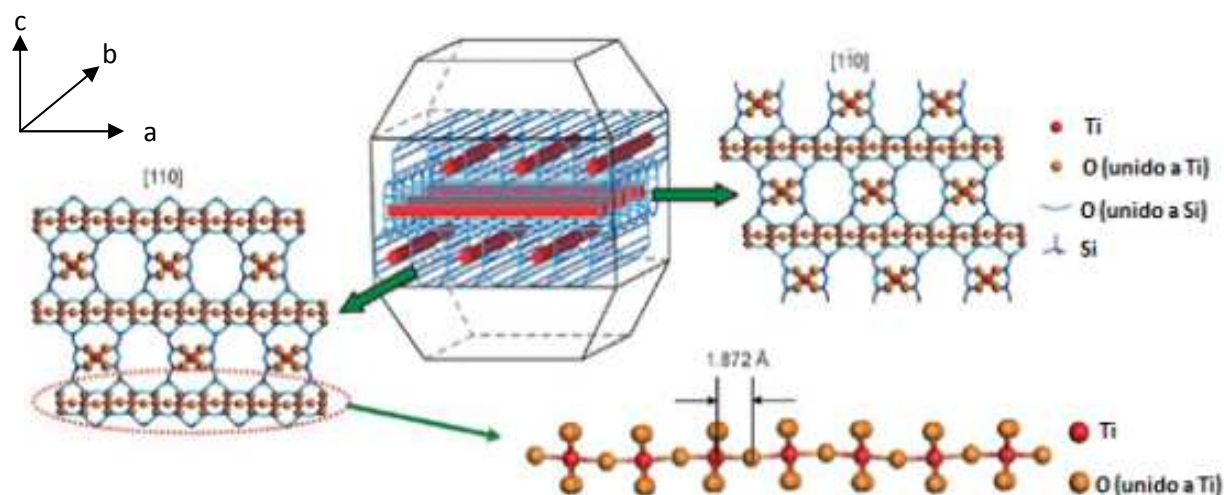


Figura 1-2. Estructura tridimensional del ETS-10 [18]. Los tetraedros SiO_4 forman anillos de 12 miembros.

Cada unidad TiO_6 lleva consigo dos cargas negativas, que deben ser compensadas por cationes, usualmente Na^+ y K^+ . Esto hace que el ETS-10 sea especialmente atractivo en adsorción, fotoquímica, catálisis y separación en membranas, debido a su alta capacidad de intercambio catiónico y al fácil acceso de las moléculas huéspedes en la estructura. Además, este material, al igual que las zeolitas, posee elevada estabilidad térmica y química, y destaca por su gran potencial en aspectos relacionados con la pervaporación [19] y la separación de gases [20-22].

Por otro lado, el titanosilicato ETS-10 tiene un tamaño de cristal controlable (desde $0,5 \mu\text{m}$ a $32 \mu\text{m}$) [23], pudiéndose utilizar los cristales de menor tamaño en la preparación de membranas híbridas para la separación de gases, donde las partículas se dispersan homogéneamente en el polímero elegido.

Este material, al igual que las zeolitas, se sintetiza mediante un tratamiento hidrotérmal, explicado en el apartado I.II del Anexo I. En el anexo I.III se hace un estudio de los principales parámetros que influyen en la síntesis del ETS-10.

1.3 ESFERAS ZEOLÍTICAS HUECAS

Las esferas huecas están alcanzando gran importancia en diversos campos, tales como la liberación controlada de fármacos, almacenamiento de productos químicos, sensores químicos, adsorbentes, catalizadores selectivos de forma y membranas híbridas [24].

Se han publicado síntesis de esferas huecas con caparazones de diferentes materiales, como Al_2O_3 , carbón, titanio, rutilo, CuO , CO_3O_4 , ZnO y zeolitas [25-27]. La síntesis de esferas huecas de zeolita consiste en el uso de una plantilla esférica cuya forma y tamaño va a determinar el producto final. Una de las plantillas más usadas son las esferas de polímeros (látex o poliestireno), sobre la que se deposita una o varias capas de cristales coloidales de zeolita mediante la técnica “layer by layer” basada en interacciones electrostáticas [25, 27]. Después de la deposición de semillas, se debe extraer el polímero mediante una etapa de calcinación, obteniendo así las esferas huecas de nanocristales zeolíticos. Este procedimiento se ha estudiado para las zeolitas silicalita-1, TS-1 y ZSM-5, LTA, BEA y FAU [25, 28]. También pueden emplearse esferas de sílice como plantilla [26, 29], donde la deposición de los

nanocristales se lleva a cabo por interacción electrostática con las esferas de sílice, sobre las que se deposita una sola capa de polímero catiónico, y los nanocristales de zeolita. Posteriormente estas esferas de sílice con nanocristales se someten a una síntesis hidrotermal líquida o a una síntesis VPT (“Vapor Phase Transport”) [26, 29].

El empleo de esferas de sílice como plantilla esférica supone ciertas ventajas frente al uso de esferas de polímeros:

- I. Las esferas de sílice se consumen durante la síntesis, evitando el paso de calcinación (para eliminar la plantilla) necesario en el caso del poliestireno y las posibles fracturas del caparazón como consecuencia de esta eliminación.
- II. Las esferas de sílice, al tratarse de un material inorgánico, presentan mayor estabilidad a los cambios de disolvente, pH y temperatura, parámetros cruciales en la etapa de síntesis hidrotermal.
- III. El carácter mesoporoso de la esfera de sílice permite incorporar especies en su interior que podrán ser encapsuladas una vez formada la esfera zeolítica hueca, lo que dotará al interior de la cápsula de diferentes propiedades.

1.4 OBJETIVOS DEL TRABAJO FIN DE MASTER

El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de la preparación de microesferas huecas del titanosilicato microporoso ETS-10 a partir de esferas de sílice. Este material, entre otras aplicaciones, podría servir para formular membranas híbridas titanosilicato-polímero en condiciones que maximicen sus interacciones y que permitan obtener en la separación de mezclas gaseosas una mayor permeabilidad, debido al hueco interior de las esferas, y una mayor selectividad, debida al tamaño de poro del material.

Este material no ha sido reportado anteriormente, de ahí el reto de este proyecto, que deberá estudiar y lidiar con las siguientes etapas:

- Obtención de ETS-10 nanométrico como semilla, variando la fuente de titanio, tiempo y temperatura de síntesis.
- Optimización del proceso de siembra de las esferas de sílice con cristales de ETS-10.
- Estudio de la obtención de esferas de ETS-10 huecas a partir de esferas de sílice sembradas, mediante la variación de la fuente de titanio, siembra, tiempo y temperatura de síntesis.

Estas esferas se beneficiarían de la ventaja de que el titanosilicato ETS-10, a diferencia de la silicalita-1 que se ha utilizado anteriormente con el mismo objeto [1], no necesita de agentes orgánicos directores de la estructura para su preparación, lo que supone un ahorro económico en la síntesis al no requerir de compuestos orgánicos. Además, de esta forma se evita la etapa de calcinación, también costosa, para la activación de las esferas, evitando así la subsiguiente aglomeración que sufren las esferas en este proceso. Por otro lado, su carácter hidrofílico completaría las aplicaciones encontradas para las esferas huecas de silicalita-1 [1, 24, 26].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La obtención de esferas huecas de ETS-10 se lleva a cabo mediante un proceso constituido por varias etapas. La primera consiste en la fabricación de esferas de sílice mesoporosas de 2 a 4 μm de diámetro, que actuarán tanto de soporte como de fuente de silicio. Estas esferas de sílice se sembrarán posteriormente con la ayuda de un polielectrolito (cloruro de polidialildimetilamonio, PDDA) para cargar la superficie positivamente y permitir la subsiguiente deposición de las semillas de ETS-10. Por último, se añadirá el gel de síntesis para llevar a cabo la síntesis hidrotermal de las esferas de sílice sembradas y obtener así esferas huecas de ETS-10. En este proceso, representado en la Fig. 2-1, la mesoporosidad se convierte en microporosidad y se genera un hueco interior con acceso controlado por los microporos del ETS-10 (0,49 x 0,76 nm).

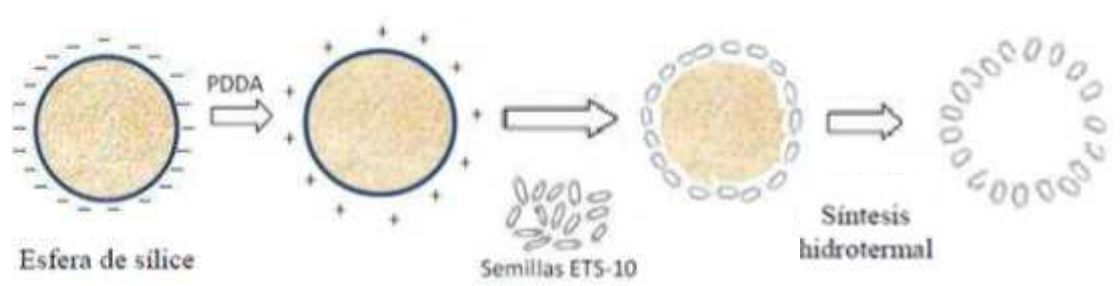


Figura 2-1. Proceso propuesto para la formación de las esferas de ETS-10 huecas

A continuación se describe la parte experimental de cada una de las etapas explicadas anteriormente.

2.1. SÍNTESIS DE ESFERAS MESOPOROSAS

Para la síntesis de esferas de sílice se siguió el procedimiento utilizado por Navascues y cols. [1], basado en el método de Schulz-Ekloff y cols. [11] con ligeras variaciones en la composición del gel. Los reactivos utilizados fueron los siguientes: Metasilicato de sodio, (Na_2SiO_3 , Sigma-Aldrich) como fuente de silicio, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTBr, Sigma-Aldrich, 98%) como surfactante necesario para conseguir la estructura mesoporosa y acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sigma-Aldrich, 99,9%) como iniciador de la formación de micelas.

En primer lugar se forma una dispersión de composición molar 1,5 Na_2SiO_3 :1CTBr:361 H_2O :7,4 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ mediante la adición de 2 g de Na_2SiO_3 , 3,92 g de CTBr y 70 mL de H_2O en un recipiente de propileno. Este gel se agita durante unos minutos, y cuando se vuelve transparente se añaden 7 g de acetato de etilo, responsable de iniciar la formación de partículas sólidas. La mezcla se agita durante 30 segundos, ya que un mayor tiempo de agitación podría conducir a la obtención de una mezcla de diferentes formas y tamaños. El gel se deja en reposo durante 5 horas a temperatura ambiente con el recipiente cerrado, tiempo tras el cual se obtiene una dispersión blanca que indica la condensación de la sílice. Posteriormente, el recipiente destapado se lleva a la estufa y se mantiene a 90 $^{\circ}\text{C}$ durante 50 h. Notar que se ha reducido el tiempo de estufa con respecto al procedimiento original de 50 a 24 h, analizando las diferencias obtenidas en la parte de resultados. El objetivo de este calentamiento es eliminar el etanol formado por la hidrólisis del acetato de etilo, y así

aumentar la concentración del surfactante por encima de la concentración micelar crítica, y favorecer el proceso de formación de micelas cilíndricas (Fig. 2-2). Tras la etapa de calentamiento, el sólido obtenido se lava dos veces con agua, otra con etanol y otras dos con agua mediante filtración. Finalmente, las esferas se calcinan a 600 °C durante 8 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 0,5 °C/min, eliminando así el surfactante y formando la estructura mesoporosa.

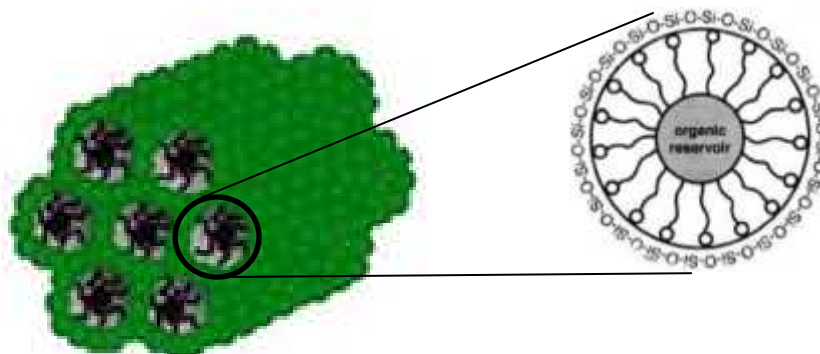


Figura 2-2. Micelas cilíndricas formadas por la unión de moléculas de surfactante, rodeadas por el silicio condensado (color verde).

Para comprobar la forma esférica de las partículas, ya que no todas las síntesis proporcionan el producto deseado, el sólido obtenido tras la calcinación se observa en un microscopio óptico.

2.2. SÍNTESIS DE CRISTALES DE ETS-10 PARA SIEMBRA

En el proceso de formación de esferas huecas de ETS-10 la etapa de siembra es fundamental, ya que promoverá la nucleación en la superficie de las esferas y favorecerá el crecimiento de cristales en ella. Para realizar esta siembra correctamente, se debe partir de semillas de ETS-10 de un tamaño lo suficientemente pequeño como para proporcionar una siembra homogénea en toda la superficie de las esferas de sílice.

Hasta ahora, en bibliografía se han reportado diferentes síntesis de cristales de ETS-10, utilizando diferentes fuentes de silicio y titanio, así como diferentes tiempos y temperaturas de síntesis. Estos estudios han dado lugar a un amplio intervalo de tamaños de cristal, que se resumen en la tabla 2-1. En todos los casos representados en la tabla se ha utilizado Na_2SiO_3 como fuente de silicio.

Tabla 2-1. Condiciones de síntesis de ETS-10 reportadas en bibliografía con el correspondiente tamaño de cristal.

Fuente titanio	Temperatura (°C)	Tiempo síntesis	Siembra	Tamaño partícula	Referencia
TiCl₃	230	24 h	no	25 µm	[30]
		6-48 h	ETS-10	1-5 µm	[19, 23, 30]
		30 h	ETS-10	2 µm	[17, 31]
	200	64 h	ETS-10	5 µm	[16]
	170	10 días	ETS-4	4-8 µm	[32]
TiO₂	230	24-36 h	no	0,5-0,6 µm	[23, 30]
Butóxido de titanio	230	8-48 h	ETS-10	3-8 µm	[21]
Ti(SO₄)₂	200	4-10 días	ETS-10	5-10 µm	[33]
P25	230	-	no	0,5 µm	[34]

En la tabla 2-1 se observa que en ninguna de las síntesis reportadas anteriormente se ha conseguido un tamaño de cristal inferior a 500 nm, por lo que se realizaron una serie de experimentos con el objetivo de reducir el tamaño de los cristales de ETS-10 a nivel nanométrico.

Tomando como referencia estudios previos [23], se llevaron a cabo dos líneas de experimentos, una utilizando anatasa (TiO₂) como fuente de titanio y otra utilizando cloruro de titanio (TiCl₃). Además, la síntesis hidrotermal se llevó a cabo a diferentes tiempos y temperaturas, con diferentes siembras, y también se estudió el efecto de la cantidad de H₂O y del tiempo de agitación del gel en el producto obtenido. A continuación se explica el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de cristales ETS-10.

- **TiO₂ como fuente de titanio:**

Siguiendo el método experimental descrito por Casado y cols. [23], la síntesis de ETS-10 a partir de TiO₂ se lleva a cabo de la siguiente manera: Para preparar 35,06 g de gel, 12,3 gramos de disolución de silicato de sodio (27 % en peso SiO₂, 8 % en peso Na₂O, Merck) y 16,5 g de agua destilada se mezclan con agitación constante. Después, 0,86 g de cloruro de potasio (Panreac), 1,1 g de fluoruro de potasio (Sigma-Aldrich) y 3,5 g de cloruro de sodio (Panreac) se añaden en este orden con agitación fuerte, hasta obtener un gel espeso de color blanco. A continuación se añaden 0,8 g de anatasa (de 25 nm o de 200-300 nm, Sigma-Aldrich) y se deja la mezcla agitándose durante otros 30 minutos. Con esto, la composición molar del gel de síntesis es 4,6Na₂O:1,9K₂O:TiO₂:5,5SiO₂:147H₂O.

Después se mide el pH de la muestra diluida 1/100 para asegurarse de que este valor se encuentra entre 10,4-10,6, evitando así la formación de posibles impurezas de otras fases cristalinas como AM-1, ETS-4 o AM-3. Se trasvasa la mezcla a un autoclave (Ver Fig. 2-3), que se introduce en una estufa a temperatura y tiempo determinados para que tenga lugar la síntesis hidrotermal. El producto obtenido se lava y centrifuga tres veces durante 10 minutos cada una a 10000 rpm, y se seca en la estufa a 100 °C durante una noche para obtener los cristales que se caracterizarán por distintos métodos.

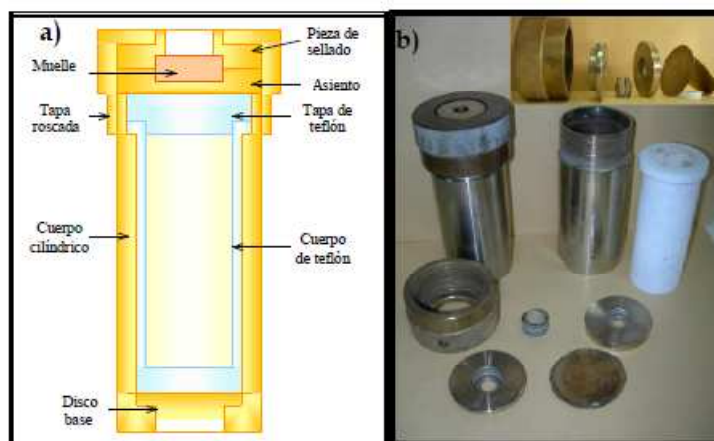


Figura 2-3. Autoclave utilizado para la síntesis hidrotermal: (a) esquema de su sección transversal; (b) fotografía de sus distintas piezas.

- **TiCl₃ como fuente de titanio:**

En este caso también se sigue el método descrito en [23], similar al anterior, con la variación de los reactivos utilizados. En este caso, para preparar 35,12 g de gel de síntesis, 5,1 g de TiCl₃ (15 % en peso TiCl₃, 10 % en peso HCl, Merck) se mezclan con 21,4 g de agua destilada. Después se añaden 0,66 g de peróxido de hidrógeno (33% en peso, Sigma-Aldrich), 0,86 g de cloruro de potasio y 1 g de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich), obteniendo un gel naranja que se vuelve amarillo al añadir 6,1 g de silicato de sodio. En caso de siembra, a continuación se añaden las semillas de ETS-10 (0,3 % en peso con respecto al gel total) y se agita la mezcla durante 30 minutos. La composición molar del gel de síntesis obtenida es 4,2Na₂O:1,2K₂O:TiO₂:5,5SiO₂:336H₂O. A partir de aquí, se realiza todo igual que para la síntesis con TiO₂ descrita anteriormente. En el apartado II.I del anexo II se muestra una tabla resumen de todos los experimentos realizados con el objetivo de sintetizar ETS-10 nanométrico.

2.3. ETAPA DE SIEMBRA

La deposición de semillas de ETS-10 en la superficie de las esferas de sílice se realiza mediante deposición electrostática, una técnica capaz de cubrir sustratos de diversas composiciones, formas y tamaños con capas uniformes de espesor controlable [35].

El punto isoeléctrico de la sílice es pH=2 [2], por lo que a pH>2 la carga de las esferas es negativa, al igual que la carga de los cristales de ETS-10 (ver Fig. 2-4), haciendo imposible su deposición por atracción electrostática. Por tanto, es necesaria una etapa previa a la siembra, que consiste en la deposición de un polielectrolito catiónico, en este caso PDDA, sobre la superficie de las esferas para cargarlas positivamente.

Para llevar a cabo la etapa de deposición de PDDA se midió el potencial Z de las esferas de sílice en las condiciones de trabajo, a pH=7,7, obteniendo -30,7 mV, esto es, una carga lo suficientemente negativa como para atraer al PDDA.

Los reactivos utilizados son el cloruro de sodio (NaCl, 99,5 % Sigma-Aldrich) y cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA, 20 % en peso, Sigma- Aldrich). Se añade en un vaso de precipitados 0,1 g de PDDA, 0,585 g de NaCl (para apantallar las cargas de las cadenas del polielectrolito y así evitar la repulsión entre ellas) y 19,90 g de H₂O. La mezcla se deja agitando hasta obtener una dispersión homogénea. Después se prepara otra dispersión de 0,2 g de esferas de sílice en 2 mL de agua, a la cual se le añaden 2 mL de la disolución anterior y se agita durante 20 min [1]. El exceso de polielectrolito se elimina lavando con agua destilada mediante centrifugación a 10000 rpm durante 20 min y ultrasonidos durante 10. Estas etapas de lavado se repiten cuatro veces. Después, la disolución obtenida se evapora a 100 °C hasta obtener 2 mL de la dispersión de esferas de sílice con PDDA. Al mantenerlas en fase líquida se evita la aglomeración final de las esferas [1].

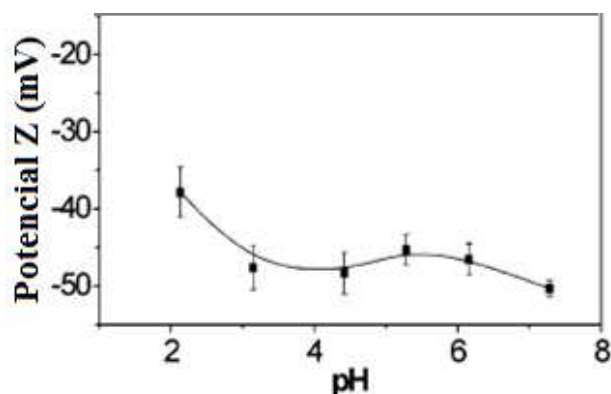


Figura 2-4. Potencial Z (mV) en función del pH para el ETS-10 en disolución acuosa [36].

Una vez realizada la siembra con PDDA, se obtuvo un potencial Z de +30 mV a pH=8,75. A este mismo pH, el potencial Z de los cristales de ETS-10 era de -31 mV, por lo que a este pH se tiene un coloide estable de cristales sin agregados que permite una deposición homogénea de éstos en la superficie de las esferas por atracción electrostática.

Para depositar los nanocristales de forma homogénea en la superficie de las esferas se sigue el procedimiento llevado a cabo anteriormente para la deposición de semillas de silicalita-1 [1]. Para ello se pone en contacto la dispersión de las esferas de sílice obtenida anteriormente con 16 mL de una disolución de NH₄OH diluida a pH= 8,75 y que contiene un 0,25 % en peso de semillas de ETS-10 (0,04 g), ya que una mayor cantidad de semillas incrementa la formación de cristales de ETS-10 fuera de la superficie de las esferas. Esta dispersión de semillas se somete a ultrasonidos antes de mezclarse con las esferas. Después de ajustar el pH de la mezcla, la dispersión se agita durante 20 min y se elimina el exceso de semillas alternando cuatro etapas de centrifugación a 10000 rpm durante 20 min y cuatro etapas de ultrasonidos de 10 minutos. La dispersión obtenida se evapora a 100 °C hasta obtener unos 2 mL de esferas sembradas.

2.4. SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ETS-10

Esta etapa consiste en el crecimiento de cristales de ETS-10 en la superficie de las esferas de sílice sembradas mediante el aporte de nutrientes. Estos nutrientes no solo serán suministrados por el gel de síntesis, sino también por las esferas de sílice, puesto que ellas mismas actúan como nutrientes de silicio consumiéndose durante la síntesis y obteniendo así

las esferas huecas de ETS-10. Además de los nutrientes son necesarios un tiempo y temperatura de síntesis adecuados para el crecimiento de los cristales.

Para llevar a cabo esta etapa, en primer lugar se prepara el gel de síntesis añadiendo las cantidades de reactivos necesarias según se utilice TiCl_3 o TiO_2 , tal y como se explica en el apartado 2.2. A continuación se añaden los 2 mL de dispersión de esferas sembradas al gel de síntesis. Hay que tener en cuenta que la composición molar de SiO_2 del gel incluye tanto el Si procedente del Na_2SiO_3 como el procedente de las esferas de sílice. Al igual que en la síntesis de cristales de ETS-10, la mezcla se agita durante 30 minutos y se ajusta el pH de la muestra diluida 1/100 con NH_4OH hasta $\text{pH}=10,4\text{-}10,6$ para evitar la cristalización de posibles impurezas. Por último el gel se introduce en un autoclave y se lleva a la estufa a tiempo y temperatura determinados, con la particularidad respecto a la síntesis convencional de ETS-10 de que en este caso la síntesis se realiza con rotación para asegurar una mezcla completa del gel y las esferas, siguiendo el procedimiento descrito en [1] para la silicalita-1. El producto obtenido se lava mediante 3 centrifugados de 10 minutos cada uno a 10000 rpm, y se seca en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche para obtener el sólido deseado, que será caracterizado por distintos métodos. En la parte de resultados se resumen las condiciones de síntesis que se han llevado a cabo (tabla 3-5).

2.5. CARACTERIZACIÓN

Los materiales obtenidos en cada una de las etapas descritas anteriormente se caracterizaron mediante distintas técnicas para poder comparar los diferentes resultados.

Las técnicas utilizadas son difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis de energía dispersa de rayos X (SEM/EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión dinámica de la luz (DLS), potencial Z y adsorción de gases (N_2 y Ar). El fundamento de estas técnicas, así como la preparación de muestra necesaria para cada una de ellas se explica en detalle en el apartado II.II del anexo II.

La difracción de rayos X se realizó para conocer las condiciones de síntesis que dan lugar a ETS-10 y detectar la presencia de impurezas de otras fases cristalinas o de material amorfo en el producto. También fue necesaria esta técnica para determinar si se habían formado esferas huecas de ETS-10. Los difractogramas de rayos X fueron realizados en un difractómetro modelo Rigaku/Max System (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza) con radiación de $\text{CuK}\alpha$, con $\alpha=1,5412\text{ \AA}$ en el intervalo de $2,5$ a 40° y velocidad de escaneo $0,03\text{ }^\circ/\text{s}$.

La microscopia electrónica de barrido es crucial en este trabajo, ya que permite conocer el aspecto de las muestras sintetizadas, el tamaño y morfología de los cristales, la formación de esferas de sílice, y su siembra con cristales de ETS-10. Además, informa acerca de la existencia de esferas una vez llevada a cabo la síntesis hidrotermal, así como de su aglomeración o porcentaje de esferas incompletas. Los análisis se realizaron en el equipo perteneciente al INA. El microscopio electrónico de barrido utilizado es el modelo FEI FEC F-Inspect, capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos. En el mismo equipo se realizó el análisis de energía dispersa de rayos X, con el fin de conocer la composición química, concretamente la relación Si/Ti, en la superficie de las esferas tras la síntesis hidrotermal.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para estudiar la disolución de las esferas de sílice con el tiempo y la temperatura, ver si están huecas y determinar su espesor. Para ello, se corta una rodaja de la muestra embebida en resina epoxi, de 50 nm de espesor, asegurando de este modo el poder estudiar el interior de las esferas. Este polímero ha permitido en el pasado obtener cortes finos de esferas de sílice y silicalita-1. El microscopio electrónico de transmisión utilizado es el modelo T20, perteneciente al INA.

La técnica de dispersión dinámica de la luz se empleó para obtener la distribución de tamaños de partícula de forma más exacta, ya que éste es un parámetro clave a estudiar. El potencial Z mide la magnitud de la repulsión o atracción entre las partículas a través del cálculo de su movilidad electroforética. En este trabajo la siembra de ETS-10 en las esferas de sílice se realiza mediante atracción electrostática, por lo que es importante calcular el potencial Z de las esferas de sílice, de éstas modificadas con PDDA y de los cristales de ETS-10 para saber si están cargadas positiva o negativamente, y si esta carga es suficiente como para que las semillas formen un coloide estable ($|\text{potencial Z}| > |30| \text{ mV}$) y para hacer posible la atracción. El equipo utilizado para realizar los análisis de DLS y potencial Z fue el Brookhaven Instrument 90 Plus, disponible en las instalaciones del INA.

Por último, la estructura porosa y la superficie específica de las esferas de sílice con y sin siembra, los cristales ETS-10 y las esferas tras la síntesis hidrotermal se midieron mediante adsorción de N_2 . También se utilizó adsorción con Ar para medir el tamaño de poro del ETS-10. Los equipos utilizados fueron el Micrometrics Tristar 3000 para realizar los análisis con N_2 y el Micrometrics ASAP 2020 para los análisis con Ar, ambos del Departamento de Ingeniería Química y T.M.A. en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA

Las imágenes de SEM (Fig. 3-1) de las esferas de sílice, a partir de ahora llamadas MSSs, sintetizadas a 90°C durante 24 h muestran la misma forma y distribución de tamaños que las obtenidas por Navascués y cols. [1] a 50 h. El tamaño de partícula promedio es de $2,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

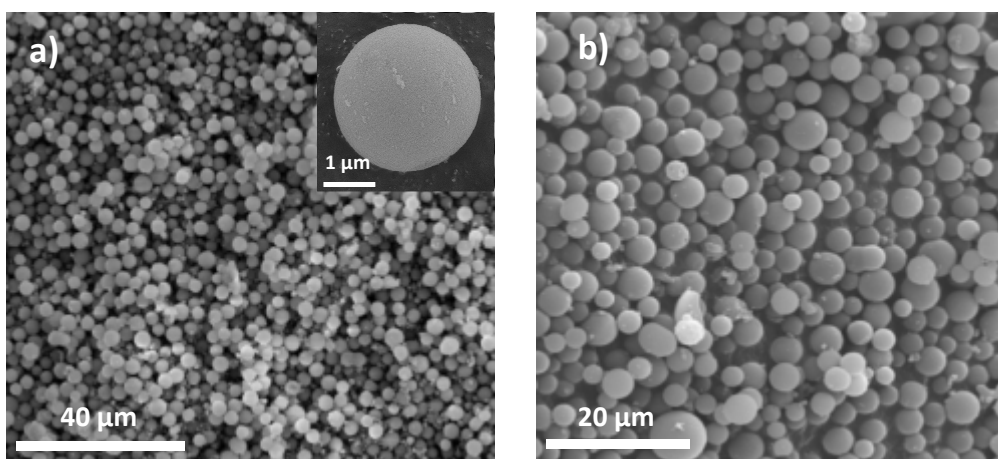


Figura 3-1. Imágenes SEM de las MSSs obtenidas a diferentes tiempos de síntesis a 90°C, a) 24 h, b) 50 h.

Los valores de superficie BET y volumen de poros para la muestra de 24 h son inferiores a los reportados en la bibliografía y a los obtenidos en el laboratorio utilizando 50 h (ver Tabla 3-1). Esta disminución del área superficial y del volumen de poros se debe a que el tiempo de secado favorece el proceso de formación de micelas, por lo que una disminución de éste produce cambios estructurales, tal y como anunciaba Schulz-Ekloff [11].

Tabla 3-1. Estudio textural de las MSSs de la Fig. 3-1.

Muestra	Área BET (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro de poros (nm)
Bibliografía [1]	894 ± 9	1,47	2,7nm, 15 nm
MSS(50 h)	860 ± 0	1,04	2,7 nm, 8 nm
MSS (24 h)	696 ± 0	0,8	2,7 nm, 10 nm

La curva de distribución de tamaño de poros de las esferas de sílice obtenidas por el método BJH (ver Fig. 3-2.a) muestra en ambos casos (24 y 50 h) una estructura porosa bimodal, con mesoporos de 2,7 nm propios del MCM-41 y mesoporos de 8-10 nm. Estos resultados son similares a los obtenidos por Navascués [1] y Dong [26], que observaron poros de 2,7 y 15 nm. Esta variación de 10 a 15 nm podría deberse al proceso de calcinación, durante el cual pueden obstruirse los poros o no eliminar el surfactante en su totalidad.

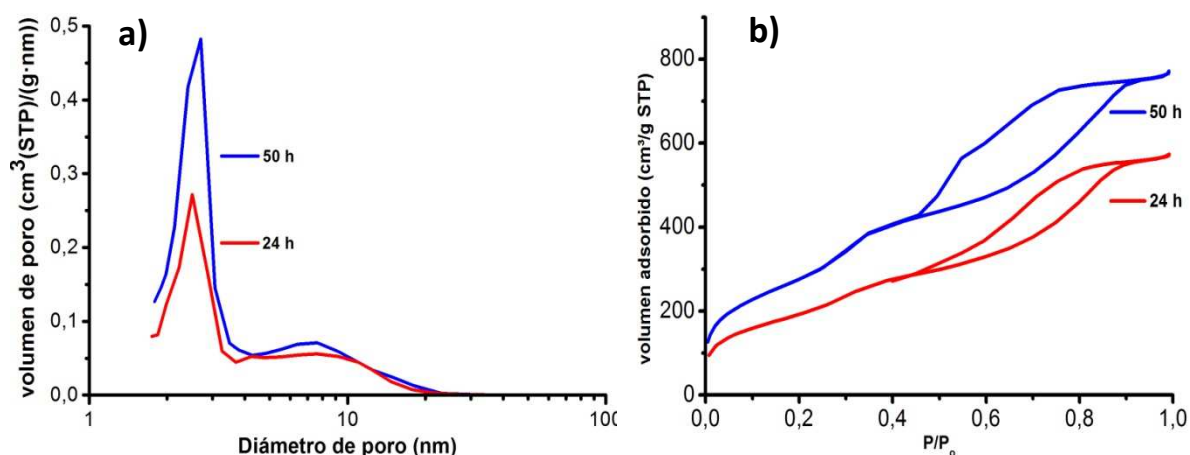


Figura 3-2. Gráfica de a) distribución de diámetro de poro (adsorción) y b) isothermas de adsorción/desorción de N₂, calculadas por el método BJH para esferas de sílice con diferentes tiempos de secado.

Por otro lado, las isothermas de adsorción/desorción de N₂ (Fig. 3-2.b) corresponden al tipo IV, típico de materiales mesoporosos. Existe un escalón a presiones relativas de 0,3-0,35, más pronunciado para el caso de 50 h, correspondiente al llenado de los poros de 2,7 nm [1, 37, 38] y una histéresis propia del llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar.

En este proyecto, donde la misión de este material es actuar de plantilla esférica y de fuente de silicio, se va a utilizar un tiempo de secado de 24 h.

3.2 SÍNTESIS DE CRISTALES DE ETS-10 PARA SIEMBRA

Los productos obtenidos en los diferentes experimentos se describen detalladamente en el apartado III.I del anexo III. En la tabla 3-2 se indican tanto la fase cristalina obtenida por XRD como el tamaño de cristal obtenido mediante las imágenes de SEM. La nomenclatura que se va a seguir para distinguir las diferentes muestras es la siguiente:

T^a de síntesis_fuente de titanio_tiempo de síntesis

Donde se tiene como fuente de titanio Ti1= Anatasa (200-300 nm), Ti2= Anatasa (25 nm) o TiCl₃= Tricloruro de titanio. A modo de ejemplo, la primera muestra representada en la tabla recibiría el nombre de 230_Ti1_9h.

Tabla 3-2. Resumen de las síntesis de ETS-10 realizadas a diferentes temperaturas, tiempos y fuentes de titanio, con el producto y tamaño de cristal obtenido. Q=cuarzo.

Síntesis	T ^a síntesis	Fuente titanio	Tiempo síntesis	Producto ^a	Tamaño cristal (μm) ^b
230_FuenteTi _tiempo	230 °C	Ti1	9 h	ETS-10, anatasa, Q	0,6 ± 0,1 0,34 ± 0,06
			15 h	ETS-10, anatasa	0,5 ± 0,1 0,33 ± 0,07
			24 h	ETS-10	0,7 ± 0,1 0,39 ± 0,07
		Ti2	9-24h	--	--
		TiCl ₃	5 h	ETS-10, amorfo	1,7 ± 0,3 2,0 ± 0,3
			24 h	ETS-10	1,9 ± 0,2 2,3 ± 0,3
			48 h	ETS-10	2,9 ± 0,4 3,2 ± 0,4
195_FuenteTi _tiempo	195 °C	Ti1	15 h	Anatasa	--
		Ti2	15 h	ETS-10	0,5 ± 0,1 0,29 ± 0,06
			36 h	ETS-10, Q	0,37 ± 0,06 0,24 ± 0,06
			48 h	Q, ETS-10	--
		TiCl ₃	24 h	ETS-10, amorfo	1,8 ± 0,2 1,9 ± 0,2
			48 h	ETS-10	2,2 ± 0,3 2,3 ± 0,4
180_FuenteTi _tiempo	180 °C	Ti1	15 h-24 h	Anatasa	--
		Ti2	15 h	Anatasa, ETS-10	0,31 ± 0,04
			24 h	ETS-10, anatasa	0,49 ± 0,07 0,28 ± 0,06
			48 h	ETS-10, anatasa	0,44±0,07 0,21±0,04
		TiCl ₃	48h	ETS-10, amorfo	0,08 ± 0,02
			62 h	ETS-10, AM-3, ETS-4	--

^a En primer lugar aparece el producto mayoritario.

^b El primer valor corresponde al tamaño promedio con la desviación estándar de la dirección a=b, y el segundo a la dirección c del cristal (ver Fig. 1-2). Las medidas fueron realizadas con el programa IMAQ Vision Builder, tomando varias imágenes de SEM.

En la tabla 3-2 se observa que, excepto para el caso de 180 °C, al utilizar TiCl₃ se obtiene un mayor tamaño de cristal. Esto es debido a que la anatasa actúa principalmente como promotor de la nucleación, mientras que el TiCl₃ se disuelve más rápidamente actuando principalmente como nutriente y favoreciendo el crecimiento de los cristales [23].

Por otro lado, a 230 °C no es posible obtener ETS-10 con anatasa de 25 nm (Ti2) y sí que lo es con anatasa de 200-300 nm (Ti1). A temperaturas inferiores si se utiliza Ti1 como fuente de titanio el producto final es anatasa. Esto puede deberse a que a una temperatura menor de 230 °C, en este caso 195 °C, las partículas de Ti1, de 200-300 nm no se disuelven o no lo hacen por completo, apareciendo en el producto final, mientras que las partículas de Ti2, de menor tamaño (25 nm), pueden disolverse actuando como fuente de titanio para la formación del ETS-10.

Para estudiar el efecto de la temperatura se tomarán como ejemplo las muestras 230_TiCl₃_48h y 195_TiCl₃_48h. Comparando el tamaño de partícula obtenido en los dos casos se puede afirmar que una disminución de temperatura conduce a una reducción en el tamaño de los cristales. Esto es debido a que las bajas temperaturas promueven la nucleación, ya que la energía de activación necesaria para el crecimiento de cristales es generalmente mayor [39].

Por último, el efecto del tiempo de síntesis se va a estudiar comparando las síntesis realizadas a 230 °C con TiCl₃ y las realizadas a 180 °C con Ti2 a diferentes tiempos. A tiempos de síntesis bajos y/o bajas temperaturas, las impurezas obtenidas son anatasa para el caso de Ti1 y Ti2, la cual no ha reaccionado debido a su baja solubilidad, y material amorfo de silicio y titanio para el caso de TiCl₃. Esto sugiere que en el caso de TiCl₃, el primer paso de síntesis es la formación de un gel de sílice-óxido de titanio que luego se transforma en ETS-10, mientras que en el caso de la anatasa, el paso más importante es la disolución de la anatasa seguida de la condensación de las especies de silicato fácilmente disponibles en la disolución [34]. También se observan impurezas de otras fases, ETS-4 y AM-3 a tiempos mayores de 48 horas para el caso de TiCl₃ y cuarzo al utilizar anatasa. La aparición de cuarzo a tiempos de síntesis elevados se debe a la presencia de iones F⁻ que pueden catalizar la polimerización de las especies de silicato, dando lugar a este producto como se muestra en la Fig. 3-3 [34].

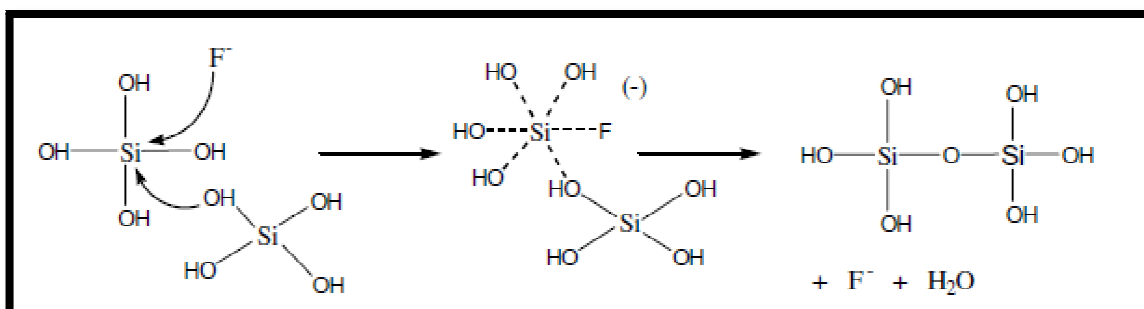


Figura 3-3. Proceso de formación de cuarzo en la síntesis del ETS-10 [34].

En cuanto al tamaño de partícula, conforme aumenta el tiempo cabría esperar un aumento del tamaño debido al mayor consumo de nutrientes [40]. Esto se observa en las síntesis 230_TiCl₃ donde al incrementar el tiempo de síntesis de 5 a 48 horas aumenta el tamaño de los cristales de 1,7µm x 2µm a 2,9µm x 3,2µm. Sin embargo, en otros casos, como en las síntesis 195_Ti2_15h-195_Ti2_36h, al aumentar el tiempo de síntesis disminuye el tamaño de cristal. Esto puede ser debido a que a tiempos elevados se disminuye la concentración de nutrientes hasta un cierto valor a partir del cual tiene lugar un proceso de disolución-cristalización, como se ha observado ya anteriormente con otros titanosilicatos microporosos [41].

Además de la fuente de titanio, tiempo y temperatura, se estudió el efecto que tendría el tiempo de envejecimiento del gel en el tamaño de cristal (ver apartado III.I.I del anexo III), observando que tiempos de agitación mayores de 30 minutos no influyen en el tamaño ni en la composición del producto obtenido.

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de esta tanda de experimentos es obtener un producto con una distribución homogénea de tamaños de cristal lo más pequeños posible. De este modo se conseguirá una mayor relación superficie externa/volumen, dando lugar a una mayor actividad superficial y facilitando así la deposición de las semillas [39]. Por esta razón, se van a estudiar los dos cristales de ETS-10 de menor tamaño obtenidos, marcados en la tabla (195_Ti2_36h y 180_TiCl₃_48h), cuya caracterización se discute a continuación.

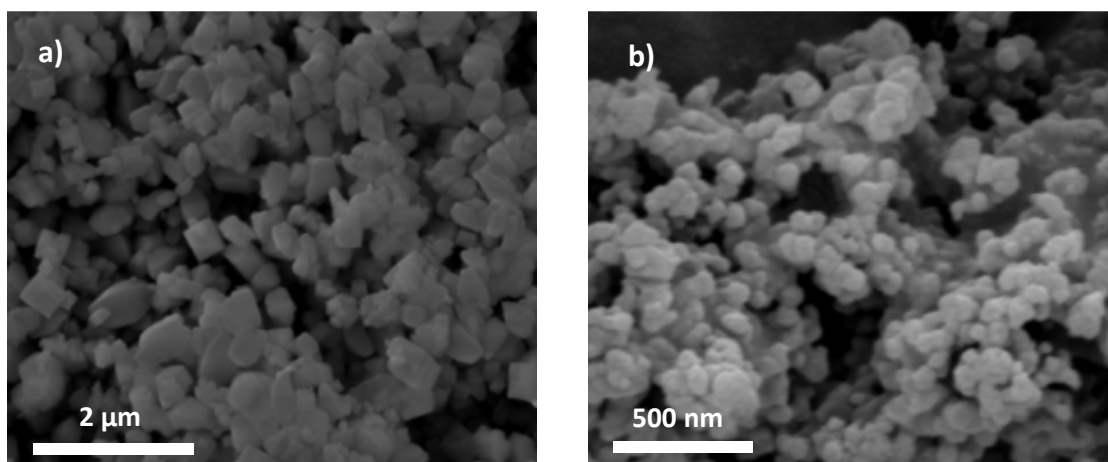


Figura 3-4. Imágenes SEM de los cristales a) 195_Ti2_36h y b) 180_TiCl₃_48h.

En la muestra 195_Ti2_36h (Fig. 3-4.a) se observa la morfología de bipirámide truncada típica de los cristales de ETS-10, así como una distribución de tamaños bastante uniforme (0,37 x 0,24 μm). El ETS-10 obtenido con TiCl₃ (Fig. 3-4.b) tiene un tamaño de partícula nanométrico (80 nm±20 nm) con una distribución también bastante uniforme. Debido al pequeño tamaño de partícula de la muestra 180_TiCl₃_48h, ésta se observó también mediante microscopía electrónica de transmisión, técnica de mayor resolución, que permitió confirmar el tamaño nanométrico de los cristales (Fig. 3-5).

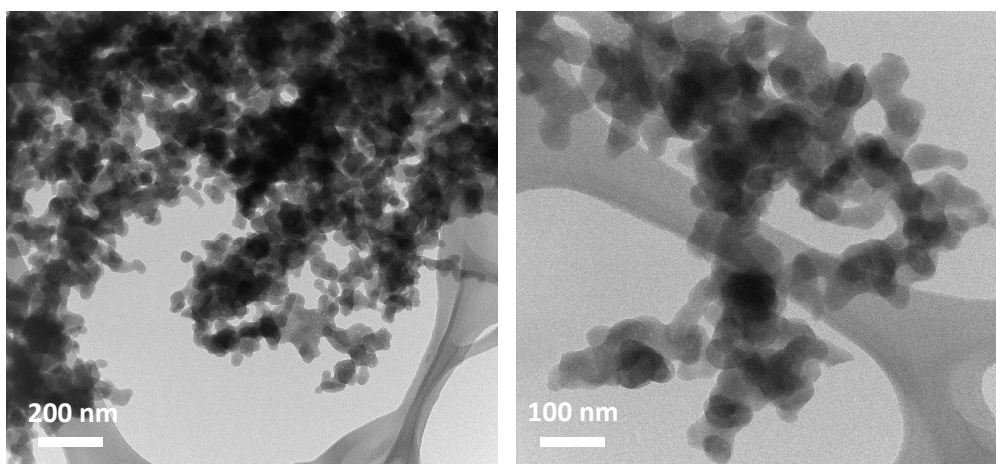


Figura 3-5. Imágenes TEM de la muestra 180_TiCl₃_48h

Además, esta muestra se analizó mediante DLS, para obtener una distribución de tamaños más fiable y representativa de toda la muestra (Fig. 3-6). De los datos obtenidos se puede afirmar que el 75% de las partículas presentes se encuentran comprendidas entre 91-117 nm, como indicaban las imágenes de SEM y TEM. El 25% de las partículas restantes tiene un tamaño comprendido entre 323-484 nm, que puede deberse a la existencia de agregados o de impurezas. La fiabilidad de la medida indica que la muestra forma un coloide estable, apropiado para realizar la siembra.

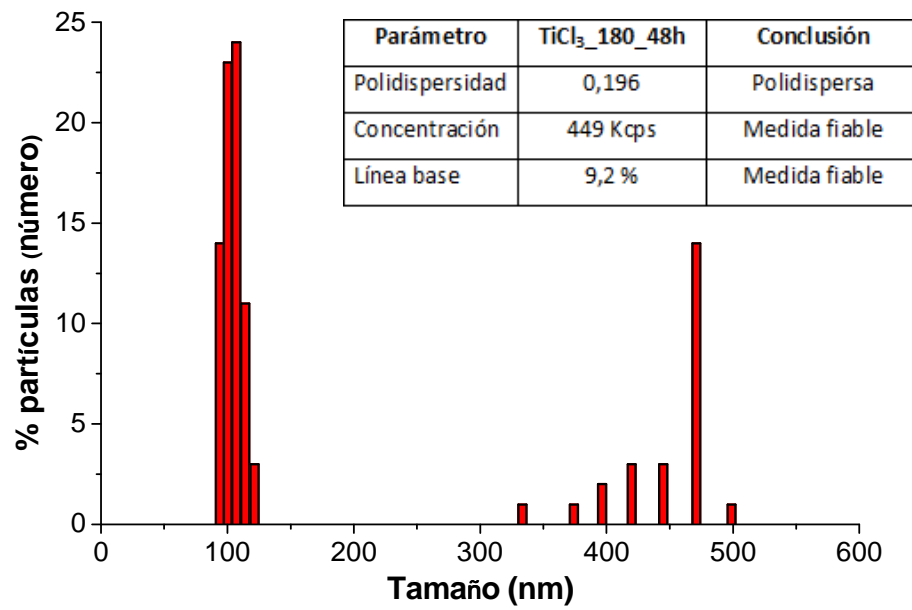


Figura 3-6. Distribución de tamaños de partícula (en número) de la muestra 180_TiCl₃_48h, y tabla con los parámetros obtenidos en la medida.

A continuación (Fig. 3-7) se analizan los resultados de difracción de rayos X de los dos cristales. Ambos espectros presentan los picos correspondientes al ETS-10, con una pequeña cantidad de cuarzo para la muestra 195_Ti₂_36h. En la muestra 180_TiCl₃_48h la línea base revela la existencia de material silíceo amorfo [31], el cual no ha reaccionado debido a la baja temperatura de síntesis (50°C inferior a la síntesis habitual). Debido a este resultado de XRD, esta síntesis se va a estudiar en más profundidad, ya que resulta interesante para realizar la siembra por su pequeño tamaño, nunca conseguido en estudios previos.

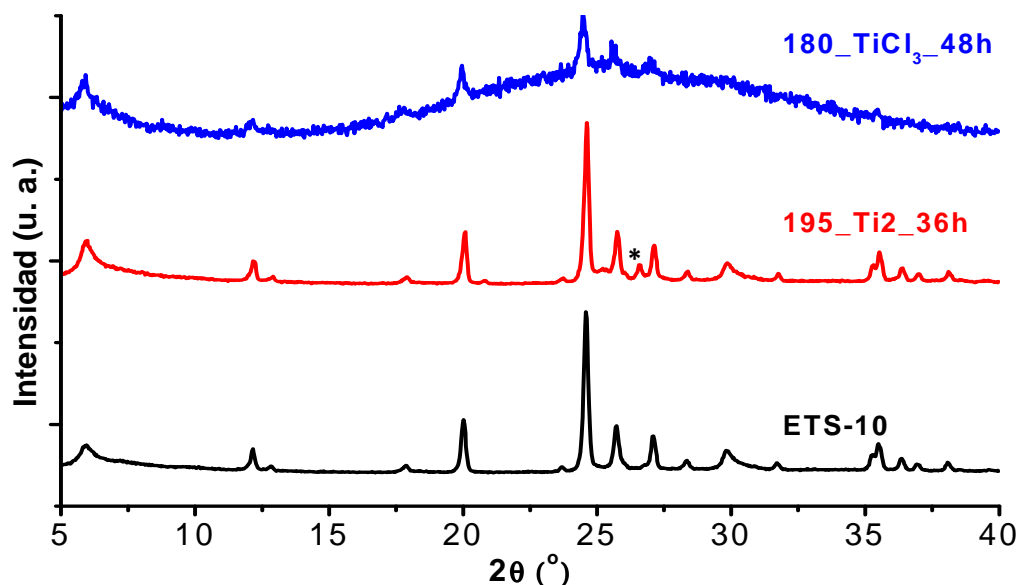


Figura 3-7. XRD de las dos muestras utilizadas como semillas. El pico * corresponde a cuarzo. La muestra ETS-10 corresponde a una síntesis realizada a 230 °C, 24 h con TiCl_3 (ETS-10 puro).

Se caracterizaron las muestras por el método BET, con el fin de estimar sus propiedades texturales (Tabla 3-4). Como se describe en la bibliografía [23], al disminuir el tamaño del cristal disminuyen también la superficie BET y el volumen de poro, y aumenta la superficie externa en relación con el área BET total. La disminución del área BET que se produce bruscamente cuando se pasa de ETS-10 de 400 nm a ETS-10 de 80 nm puede explicarse por la existencia de sílice amorfa en la muestra 180_ TiCl_3 _48h, ya detectada mediante XRD. Por este motivo se lavó esta muestra cuatro veces con gran cantidad de agua, la cual se cambiaba tras 2-3 días, obteniendo así un aumento del área BET de 68,3 a 98,6 m^2/g .

Tabla 3-3. Resultados de adsorción de N_2 para cristales de ETS-10 de diferente tamaño.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext}^{1*} (m^2/g)	$V_{\text{poro adsorbido}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{microporo}}^{1*}$ (cm^3/g)
230_ TiCl_3 _24 ($\approx 2 \mu\text{m}$)	289,5	35,0	0,19	0,12
195_Ti2_36h ($\approx 400 \text{ nm}$)	206,4	30,4	0,17	0,09
180_ TiCl_3 _48h ($\approx 80 \text{ nm}$)	68,3	38,3	0,12	0,014
180_ TiCl_3 _48h_lavada ($\approx 100 \text{ nm}$) ^{2*}	98,6	-	-	-

^{1*} Obtenidos mediante el método t-plot

^{2*} La muestra ETS-10- TiCl_3 _lavada (100 nm) se realizó por adsorción de Ar en el equipo ASAP 2020.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 obtenidas para los dos cristales que van a ser utilizados como siembra se muestran en la Fig. 3-8. En el caso de 195_Ti2_36h la isoterma es de tipo I según la clasificación IUPAC, típica de materiales microporosos (S_{ext} baja (%), $V_{\text{micro}} \approx V_{\text{poro}}$), mientras que la isoterma de la muestra 180_ TiCl_3 _48h presentaría una combinación entre tipo I y tipo II, debido a la presencia de material amorfo no poroso (S_{ext} alta (%), $V_{\text{micro}} < V_{\text{poro}}$). A presiones bajas se llenan los microporos, por lo que el volumen adsorbido en la muestra 180_ TiCl_3 _48h es menor que el de la muestra 195_Ti2_36h, tal y como indicaba

la tabla 3-4. La subida del volumen adsorbido a presiones cercanas a 1 es debida a la condensación capilar entre partículas [23].

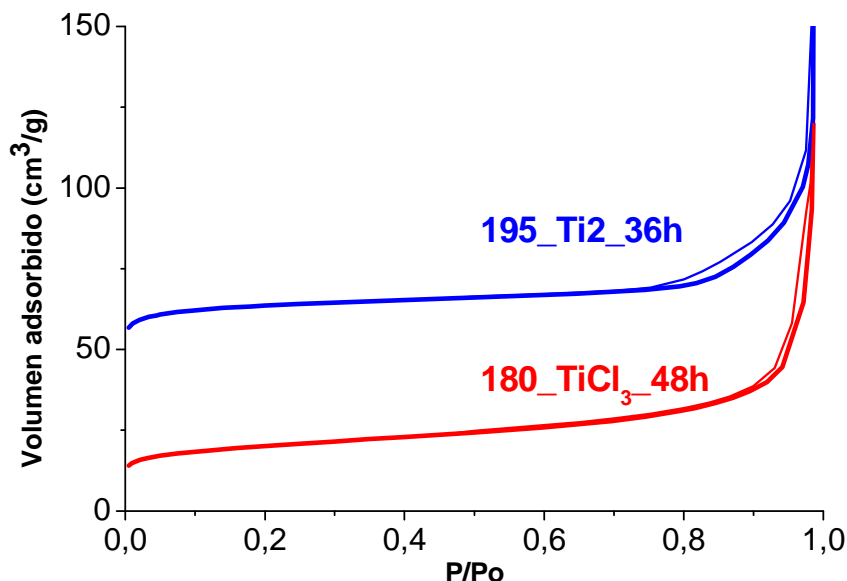


Figura 3-8. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de las muestras utilizadas como semillas.

Para obtener el diámetro de poro en la muestra 180_TiCl₃_48h_lavada (100 nm) se utilizó el método de Horvath-Kawazoe. Esta medida se realizó con el equipo ASAP 2020 diseñado para medir microporos, utilizando argón como adsorbato, obteniendo un diámetro medio de 0,6 nm. Según la bibliografía reportada [20], el ETS-10 tiene un tamaño de poro característico de 0,49 X 0,76 nm.

Por último, se comprobó la calidad de estos dos cristales como semillas (apartado III.I.II del anexo III), obteniendo cristales de ETS-10 puros de 1,6 x 1,8 μm con la siembra de 195_Ti2_36h y de 3,1 x 3,4 μm utilizando como siembra los cristales nanométricos, frente a un tamaño de 16,4 μm x 32,5 μm que se obtiene en las mismas condiciones y sin siembra. Estos resultados sugieren que la muestra 180_TiCl₃_48h es apropiada para realizar la siembra.

3.3 ETAPA DE SIEMBRA

Siguiendo el método de siembra descrito en la parte experimental se observó que no todas las semillas se adhirieron a la superficie de las esferas, obteniéndose esferas lisas sin sembrar (Fig. 3-9.a) que tras la síntesis hidrotermal dieron lugar a esferas de sílice amorfa por un lado, y a cristales crecidos fuera de la superficie de las esferas por otro (Fig. 3-9.b).

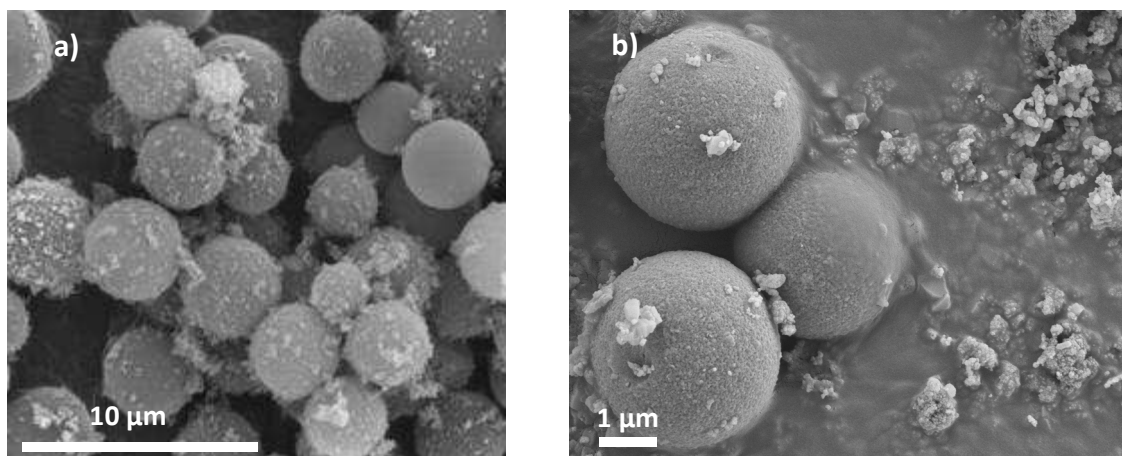


Figura 3-9. a) Esferas sembradas con cristales 180_TiCl₃_48h, b) Síntesis hidrotermal de las esferas sembradas, a 180°C, 48 horas.

Estos inesperados resultados hicieron necesaria la optimización del proceso de siembra. Tras cambiar el pH de esta etapa así como la cantidad de semillas utilizadas y ver que este proceso no mejoraba, se estudió el potencial Z de los 2 mL de esferas sembradas con PDDA. Tanto las esferas sembradas con PDDA secas como el agua destilada en la que se guardaban estas esferas tenían un potencial Z de 27 mV, lo que sugiere que parte del PDDA adherido en las esferas se disuelve, pasando al medio de dispersión de éstas. Esto provoca que los cristales se sientan igualmente atraídos por las esferas de sílice que por el medio en el que están dispersas, evitando su correcta deposición. Por tanto, se optó por secar completamente las esferas sembradas con PDDA para realizar posteriormente la siembra de los cristales de ETS-10. Además, se filtró la muestra una vez sembrada con cristales, para eliminar las semillas en exceso. Con estas modificaciones se consiguió mejorar el proceso de siembra para el caso de semillas de ETS-10 nanométricas, consiguiendo esferas completamente recubiertas y sin exceso de semillas (Fig. 3-10).

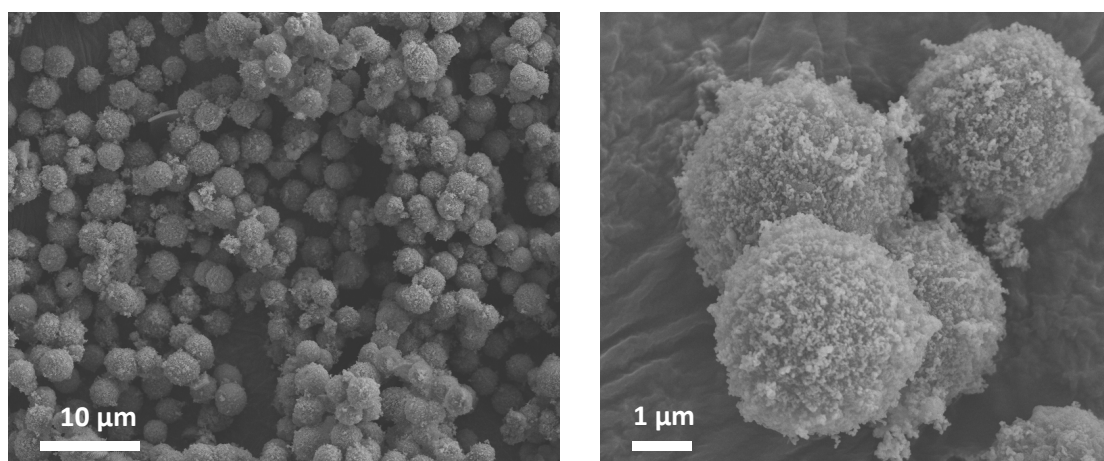


Figura 3-10. Siembra de las esferas con 180_TiCl₃_48h (ETS-10 nanométrico) tras el proceso de optimización

Para la siembra con cristales de ETS-10 de 400 nm el recubrimiento no fue homogéneo (Fig. 3-11.b), dando lugar tras la síntesis hidrotermal a esferas donde los cristales no se distribuyen uniformemente en toda la superficie (Fig. 3-11.d). Por esta razón, cabría esperar que las semillas más adecuadas fueran las de ETS-10 nanométrico, aunque en el apartado

siguiente se verá que, utilizando TiCl_3 como fuente de titanio, los mejores resultados se obtienen con la siembra de 400 nm.

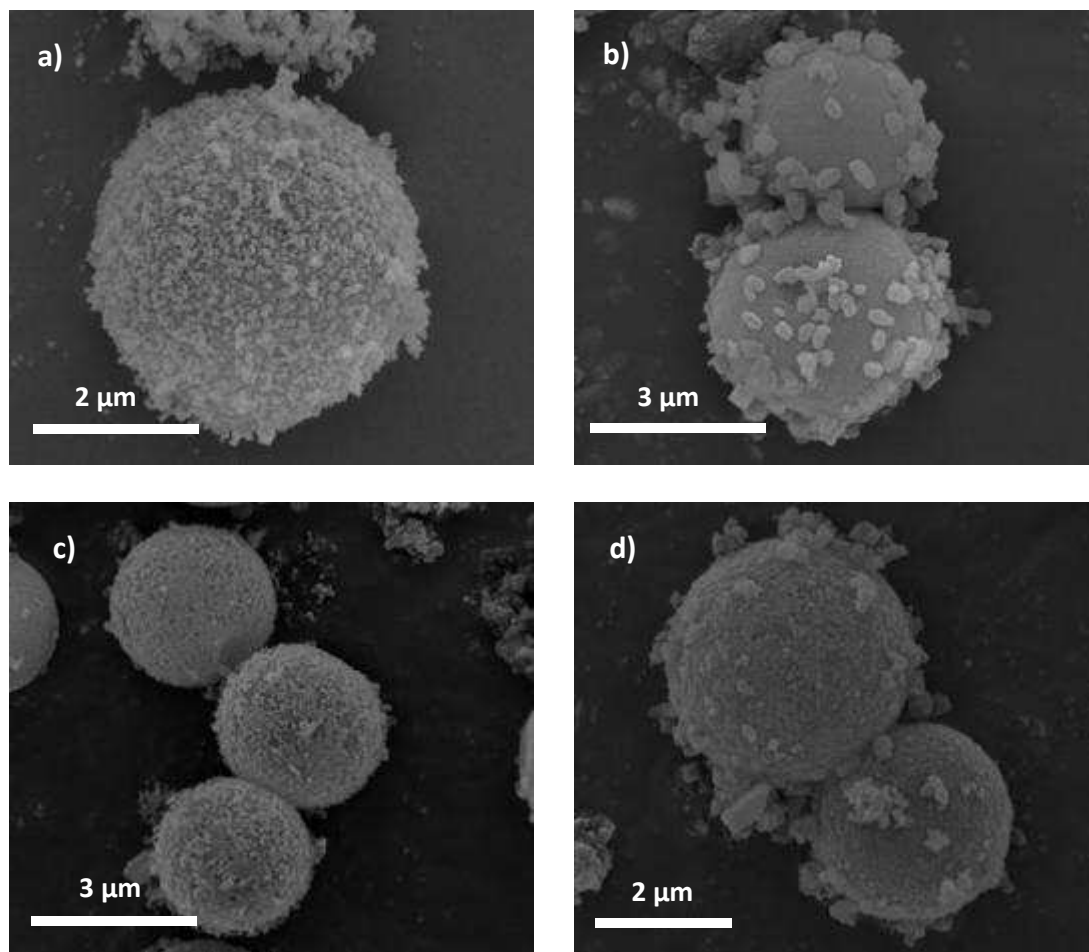


Figura 3-11. a y b) Siembra con 180_ TiCl_3 _48h (ETS-10 nanométrico) y con 195_ TiO_2 _36h (ETS-10 de 400 nm) respectivamente, c y d) síntesis a 195 °C y 42 horas de las siembras a) y b) respectivamente.

3.4 SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DE ETS-10

En la tabla 3-4 aparece un resumen de las condiciones de síntesis empleadas: fuente de titanio, composición del gel, temperatura y tiempo de síntesis y porcentaje de silicio aportado por las esferas. En este apartado se estudiará la influencia de los diferentes parámetros de síntesis en la formación de esferas huecas: temperatura (230, 195 y 180 °C), tiempo (15-65 horas) y cantidad de silicio aportado por las esferas (30, 40, 60 y 80%).

Tabla 3-4. Condiciones de síntesis empleadas para la formación de esferas huecas

Nombre	Fuente Ti	Composición	T ^a (°C)	t (h)	Si_esf (%)
E230_Ti1_24h_80	Ti1	4,46Na ₂ O:1,51K ₂ O:TiO ₂ :6,45SiO ₂ :134H ₂ O	230	24	80
E195_Ti2_36h_80	Ti2	5,16Na ₂ O:1,57K ₂ O:TiO ₂ :5,32SiO ₂ :470H ₂ O	195	36	80
E195_Ti2_42h_80	Ti2	3,86Na ₂ O:1,49K ₂ O:TiO ₂ :5,92SiO ₂ :448H ₂ O	195	42	80
E195_Ti2_65h_80	Ti2	3,86Na ₂ O:1,49K ₂ O:TiO ₂ :5,92SiO ₂ :448H ₂ O	195	65	80
E195_Ti2_36h_60	Ti2	4,06Na ₂ O:1,52K ₂ O:TiO ₂ :5,57SiO ₂ :184H ₂ O	195	36	60
E195_Ti2_36h_40	Ti2	4,58Na ₂ O:1,65K ₂ O:TiO ₂ :5,58SiO ₂ :450H ₂ O	195	36	40
E195_Ti2_36h_30	Ti2	4,6Na ₂ O:1,52K ₂ O:TiO ₂ :5,7SiO ₂ :202H ₂ O	195	36	30
E180_Ti2_24h_80	Ti2	5,16Na ₂ O:1,57K ₂ O:TiO ₂ :5,32SiO ₂ :470H ₂ O	180	24	80
E180_Ti2_36h_80	Ti2	5,16Na ₂ O:1,57K ₂ O:TiO ₂ :5,32SiO ₂ :470H ₂ O	180	36	80
E180_Ti2_48h_80	Ti2	5,16Na ₂ O:1,57K ₂ O:TiO ₂ :5,32SiO ₂ :470H ₂ O	180	48	80
E_rampa_Ti2_80	Ti2	5,16Na ₂ O:1,57K ₂ O:TiO ₂ :5,32SiO ₂ :470H ₂ O	20h 195-48h 150	150	80
E230_TiCl ₃ _24h_100	TiCl ₃	4,2Na ₂ O:0,97K ₂ O:TiO ₂ :5,71SiO ₂ :490H ₂ O	230	24	100
E195_TiCl ₃ _48h_100	TiCl ₃	4,2Na ₂ O:0,97K ₂ O:TiO ₂ :5,71SiO ₂ :490H ₂ O	195	48	100
E195_TiCl ₃ _48h_60	TiCl ₃	4,2Na ₂ O:0,97K ₂ O:TiO ₂ :5,71SiO ₂ :360H ₂ O	195	48	60
E_rampa_TiCl ₃ _80	TiCl ₃	4,2Na ₂ O:0,97K ₂ O:TiO ₂ :5,71SiO ₂ :490H ₂ O	20h 195-48h 150	150	80

Para las variables de temperatura y tiempo, se partió de unos valores donde se había comprobado la obtención de cristales de ETS-10 (ver apartado 3.2). Sin embargo, las condiciones de síntesis y mecanismos de formación de las esferas de sílice y de las zeolitas, en este caso, del titanosilicato ETS-10, son totalmente diferentes, por lo que tendrán que estudiarse ambos efectos.

Todas las muestras se caracterizaron mediante SEM y XRD, y algunas se analizaron mediante TEM, para ver la morfología interna de las esferas y mediante adsorción de nitrógeno, para analizar sus propiedades porosas.

Este estudio comparativo se va a centrar en los experimentos llevados a cabo con Ti2, ya que, como se ha comprobado en el apartado 3.2, con esta fuente de titanio se obtienen cristales menores que con TiCl₃, y por tanto, más adecuados para formar el caparazón de la esfera hueca. Al final se mostrarán experimentos con TiCl₃ para ver la influencia de la fuente de titanio.

- **Efecto de la temperatura:**

En la Fig. 3-12 se muestran los resultados obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis, manteniendo el resto de parámetros constantes. La temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis hidrotermal juega un papel muy importante en la morfología final del producto. Si la temperatura es demasiado alta (230°C), las esferas de sílice se disuelven actuando como fuente de silicio y dando lugar a cristales de ETS-10 iguales a los obtenidos en las síntesis convencionales (Fig. 3-12.a y 3-12.b). Al disminuir la temperatura a 195 °C aparece la forma esférica de la sílice de partida. Para ver si el interior de estas esferas se ha disuelto y poder calcular su espesor, las muestras (esferas) se dispersan en resina epoxi para su inmovilización y posterior corte, como se explica en el apartado de caracterización para TEM. En la Fig. 3-12.c se observa que a 195 °C las esferas están huecas con un espesor que oscila entre 100 y 250 nm, y que alguna de ellas está partida. Sin embargo, a 180°C aparecen esferas con sílice en su

interior (Fig. 3-12.e). Esto puede ser debido a dos motivos: a) una menor temperatura, b) problemas en la siembra o uso de semillas de baja calidad que no ayudan a bombear la sílice hacia el exterior, tal y como se observa en otros trabajos [26].

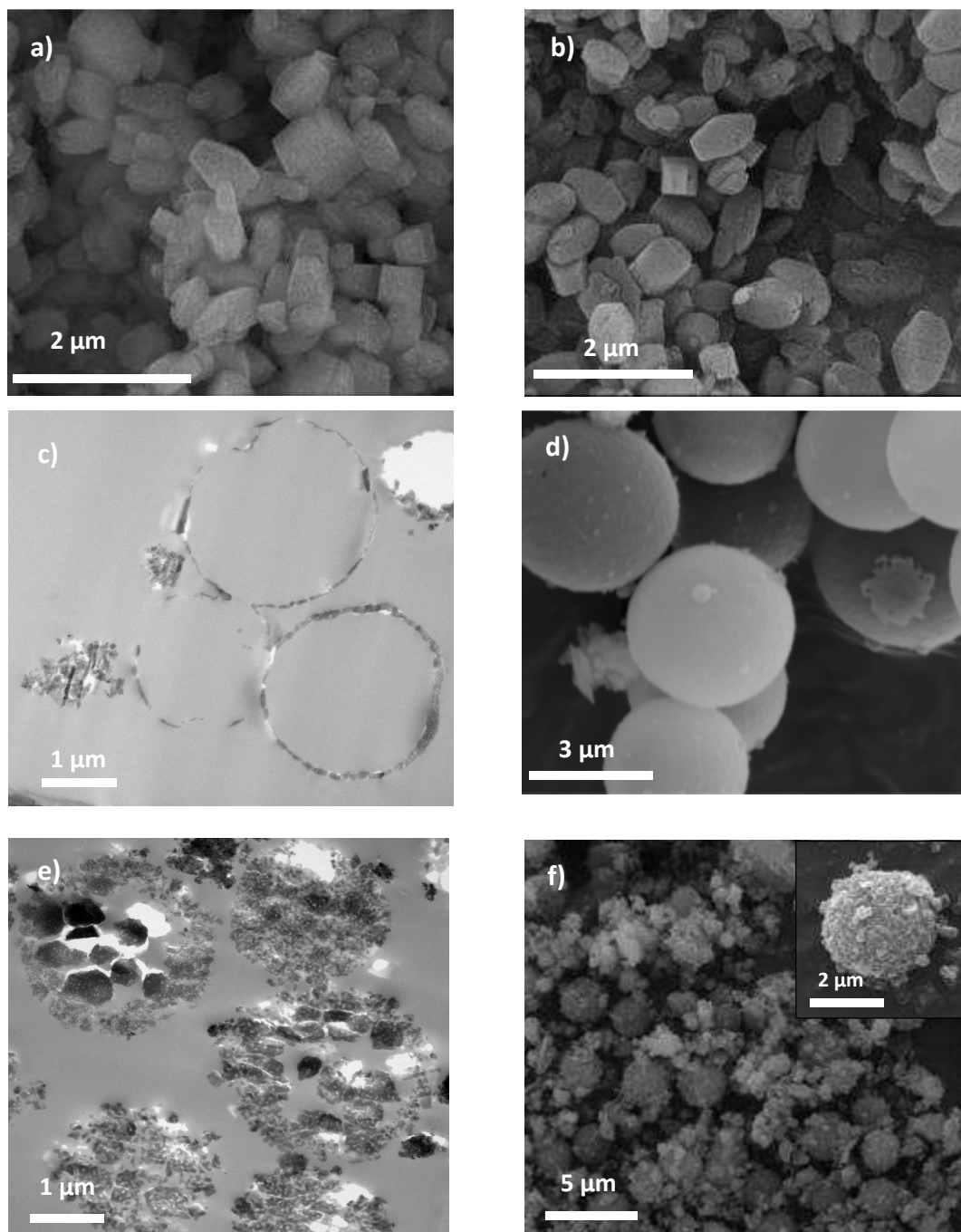


Figura 3-12. Imágenes de SEM de las muestras: a) E230_Ti1_24h_80, b) síntesis sin esferas (230_Ti1_24h). Imágenes TEM y SEM de las muestras c, d) síntesis E195_Ti2_36h_80, e, f) síntesis E180_Ti2_36h_80.

La influencia de la temperatura puede explicarse mediante las energías de activación para la disolución de la sílice mesoporosa y el crecimiento de los cristales de ETS-10 en el caparazón. La energía de activación de la disolución de sílice en medio básico (80 kJ/mol) [42] es menor que la de la cristalización del ETS-10 (89 kJ/mol) [34]. Por tanto, se necesita una temperatura lo suficientemente alta como para que se produzca el crecimiento de los cristales

de ETS-10, pero sin que produzca la completa disolución de la sílice, que conduciría a la pérdida de la forma esférica antes de la formación de la capa zeolítica, tal y como ocurre a 230°C.

No se realizaron experimentos a temperaturas inferiores ya que en tales condiciones, tanto la disolución de la sílice de las esferas como la cristalización de la capa zeolítica se verían perjudicadas, dificultando la consecución del objetivo buscado.

- **Efecto del Na_2SiO_3 como fuente de silicio adicional:**

Para una mejor comprensión del proceso de formación de las esferas huecas, se ha investigado el efecto de la cantidad de sílice aportada por el Na_2SiO_3 como fuente externa. En la Fig 3-13 se varía la cantidad de silicio aportado por las esferas de un 30 a un 80 %, manteniendo el resto de parámetros constante (195°C y 36 horas), y la relación total de Si/Ti en 5,5.

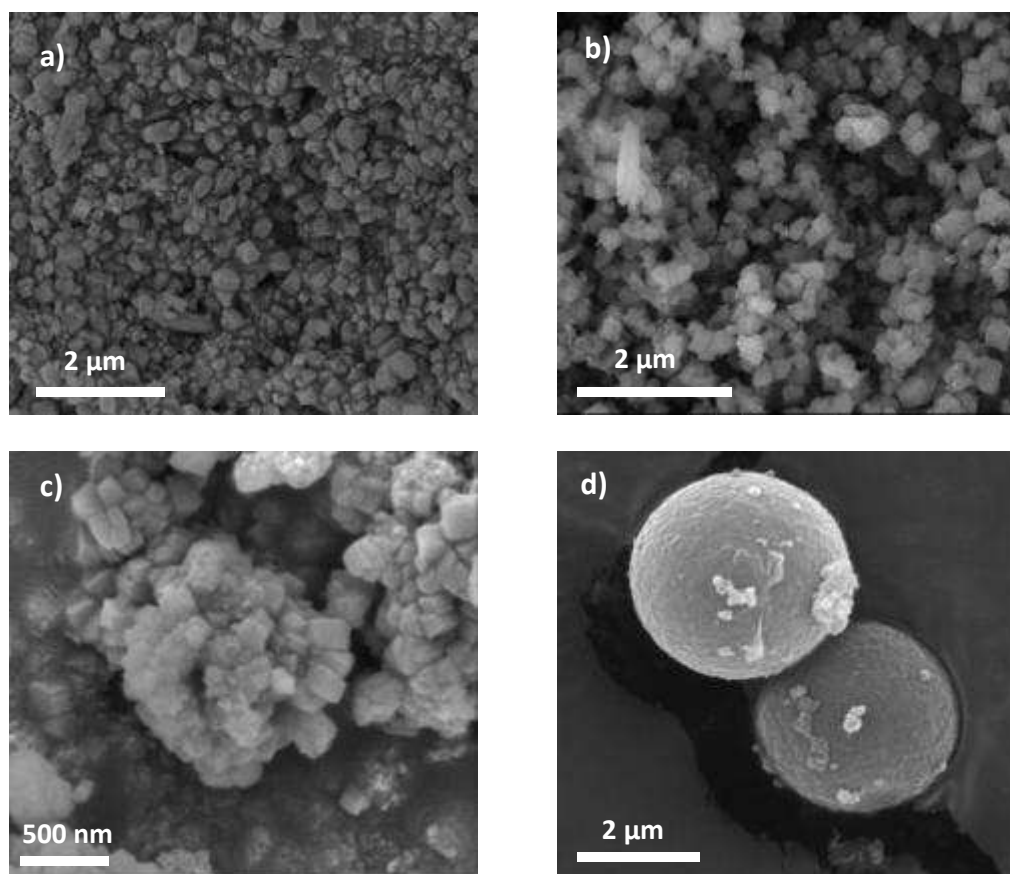


Figura 3-13. Imágenes SEM de la síntesis 195 _Ti2_36h, con diferentes % de silicio aportado por las esferas, a) 30%, b) 40% c) 60% y d) 80%.

En la Fig. 3-14 aparecen los espectros XRD obtenidos de las muestras anteriores, así como de las muestras MSS, MSS sembradas, E195_Ti2_42h_80 y E195_TiCl₃_48h_100. Estas dos últimas síntesis serán estudiadas en profundidad más adelante.

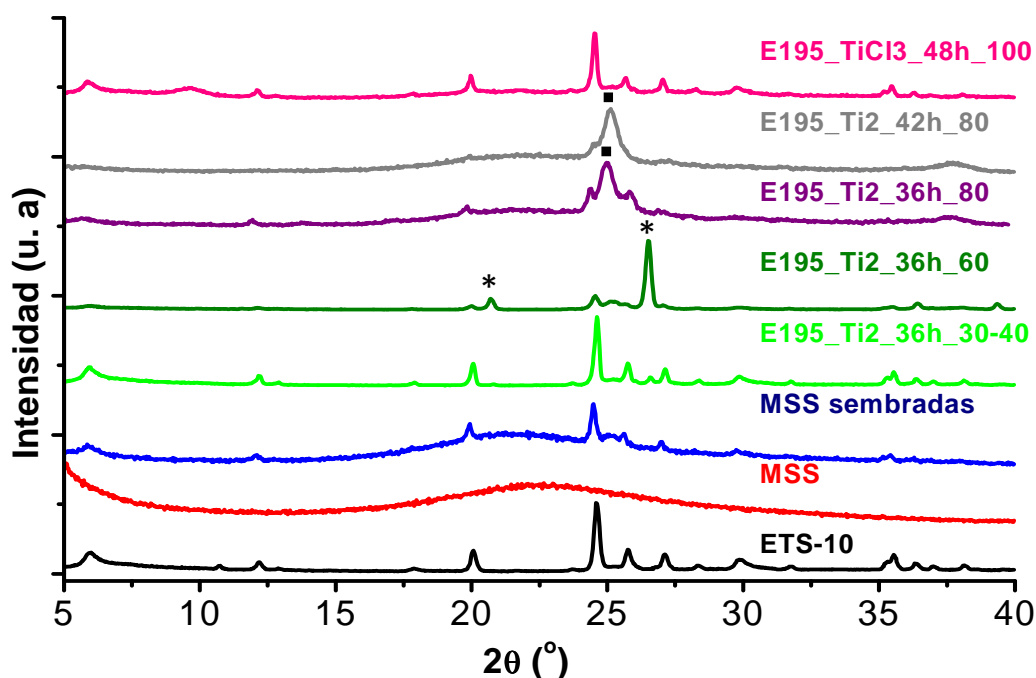


Figura 3-14. XRD de las diferentes muestras a 195°C y diferentes % de sílice aportado por las esferas.* corresponde a los picos de cuarzo y ■ corresponde al pico de anatasa.

Para bajos porcentajes de silicio aportado por las esferas (Fig. 3-13.a) se obtienen cristales de ETS-10. A medida que aumenta dicho porcentaje entre 40-60%, aparecen impurezas de cuarzo, debido a una disminución del ratio $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en la composición inicial del gel [33]. En estas condiciones, la sílice de las esferas actúa como nutriente, llegando a desaparecer completamente.

Sin embargo, cuando el 80% de la sílice proviene de las esferas (Fig. 3-13.d), la formación de cristales de ETS-10 es más difícil, ya que se parte de relaciones $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ iniciales del gel de síntesis mucho menores a las óptimas para la formación de ETS-10. En este caso, las esferas no llegan a consumirse completamente, apareciendo huecas al final de la síntesis, tal y como mostraban las imágenes de TEM (Fig. 3-12.c). Se observa algún cristal en la superficie de estas esferas, de tamaño $0,24 \pm 0,09 \mu\text{m}$, aunque no se consigue una capa de cristales intercrecidos en toda la superficie de la esfera. El XRD de esta muestra (E195_Ti2_36h_80) presenta la línea base de la sílice amorfa sin consumir, así como el pico a $2\theta = 25^\circ$ que revela la existencia de una gran cantidad de anatasa sin reaccionar.

Se realizó el mismo experimento aumentando el tiempo de síntesis de 36 a 42 horas (síntesis E195_Ti2_42h_80) con el fin de consumir la sílice y la anatasa sin reaccionar y favorecer el crecimiento de los cristales. Se obtuvieron las imágenes de SEM y TEM de la Fig. 3-15.

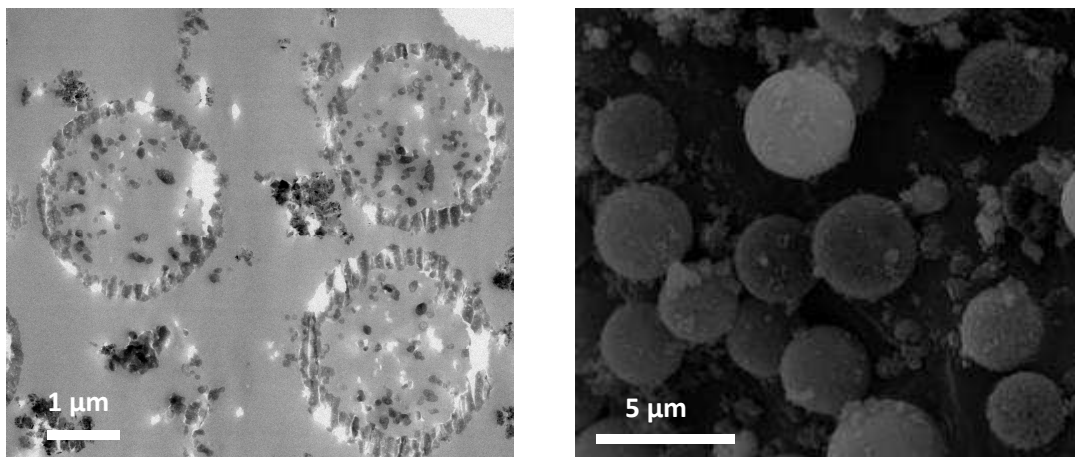


Figura 3-15. Imágenes TEM y SEM de la muestra E195_Ti2_42h_80.

También se realizó un mapa de dispersión SEM/EDX para determinar la composición de la superficie de las esferas. Mediante el mapa de dispersión (Fig. 3-16) se obtiene una mayor cantidad de silicio que de titanio en la superficie de la esfera, con una relación atómica Si/Ti que varía entre 5,6 y 6,6 según el punto de análisis, y que coincide con el ratio Si/Ti teórico del ETS-10.

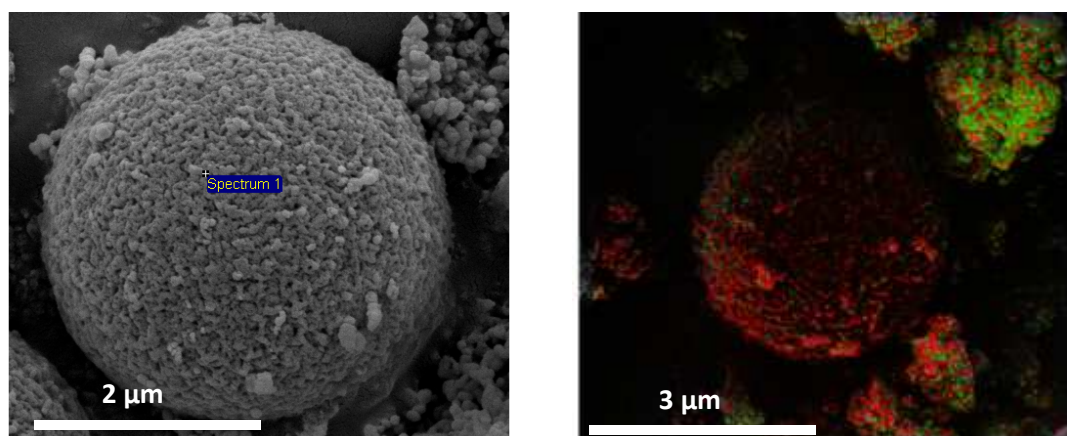


Figura 3-16. Mapa de dispersión SEM/EDX de la muestra E195_Ti2_42h_80; rojo: silicio, verde: titanio

Sin embargo, tanto el XRD (Fig. 3-14) como las imágenes de TEM revelan la existencia de sílice amorfa en la superficie de la esfera, la cual se ha reorganizado en condiciones básicas ($\text{pH}=10,5$) provocando la coalescencia de los poros y la densificación del material. Estos resultados se ven reflejados en la Fig. 3-17, donde tanto la disolución como la densificación de la sílice provocan una disminución del área BET de 696 a $28 \text{ m}^2/\text{g}$. Si se comparan los valores de área interna (asociada a los microporos) de las esferas de sílice con los de las esferas obtenidas con Ti2 tras la síntesis hidrotérmica se observa un aumento que hace pensar en la formación de ETS-10. Sin embargo, si se compara con el área interna de los cristales de ETS-10, este aumento no es suficiente como para concluir que la formación de la capa zeolítica de ETS-10 se ha llevado a cabo en toda la superficie.

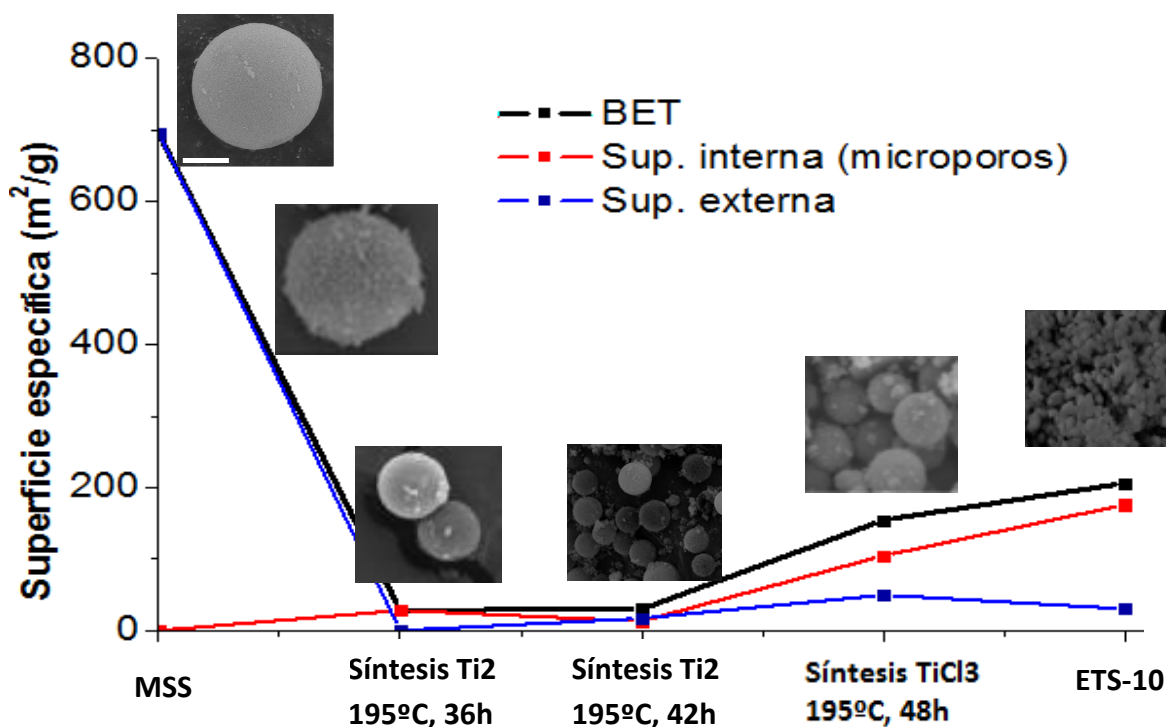


Figura 3-17. Superficie específica de las muestras MSS, MSS sembrada, MSS tras la síntesis hidrotérmica, y ETS-10.

- Efecto del Na_2SiO_3 como fuente de silicio adicional:

Utilizando TiCl_3 como fuente de titanio las condiciones óptimas para la obtención de esferas huecas de ETS-10 fueron de 195°C y 48h, y siembra con ETS-10 de 400 nm. Para esta muestra, tanto el XRD, correspondiente a los picos del ETS-10 (Fig. 3-14, muestra E195_ TiCl_3 _48h_100), como el BET, con una superficie de $155 \text{ m}^2/\text{g}$ cercana a la del ETS-10 (Fig. 3-17), se ven mejorados con respecto a las síntesis con TiO_2 . A continuación (Fig. 3-18) se muestran las imágenes SEM obtenidas en estas condiciones, donde aparecen esferas parcialmente recubiertas con cristales de ETS-10, aunque una vez más se observa que estos cristales no conforman totalmente la superficie de las esferas, debido probablemente a la siembra no homogénea de cristales de 400 nm estudiada en el apartado 3.3.

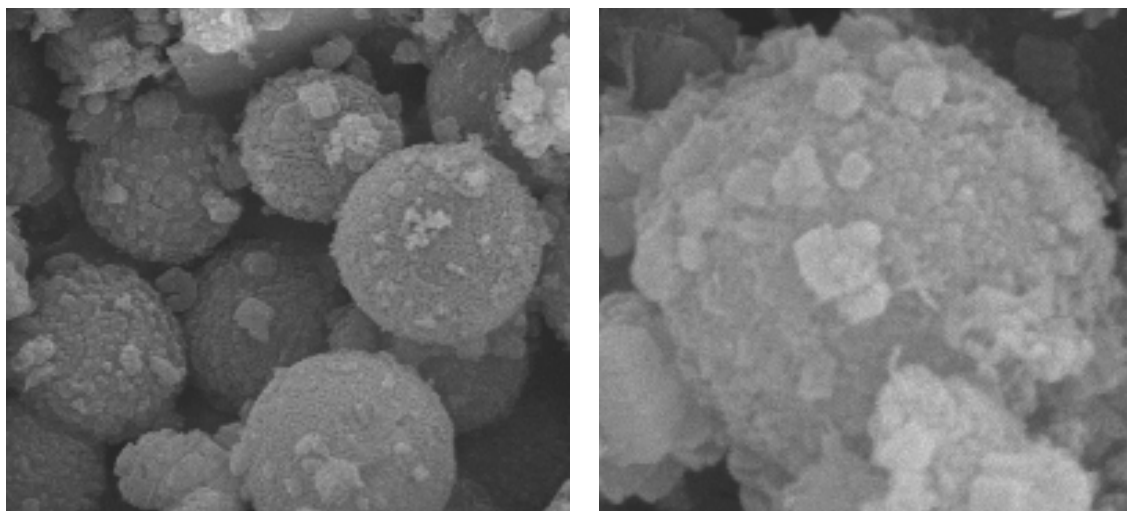


Figura 3-18. Imágenes SEM de la muestra E195_ TiCl_3 _48h_100

4. CONCLUSIONES

El objetivo planteado en este trabajo es estudiar la posibilidad de obtener esferas huecas del titanosilicato ETS-10, teniendo que optimizar todas las etapas implicadas en este proceso (tamaño de cristal del ETS-10 de siembra, etapa de siembra y parámetros relativos a la síntesis hidrotermal). Los principales parámetros que se han modificado han sido el tiempo y temperatura de síntesis, las fuentes de titanio (TiCl_3 o TiO_2) y de silicio (Na_2SiO_3 o esferas de sílice mesoporosa con la estructura tipo MCM-41) y la siembra.

Los productos obtenidos en las diferentes etapas se han caracterizado por varias técnicas: difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, análisis de energía dispersa de rayos X, dispersión dinámica de la luz, potencial Z y adsorción de N_2 y Ar. A partir de los resultados experimentales se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Una reducción del tiempo de secado en la síntesis de esferas de sílice de 50 a 24 h conduce a una reducción de su área BET y volumen de poro, manteniendo la forma esférica de las partículas y el tamaño en $2,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$.
- Se ha realizado un extenso estudio acerca de la influencia de los parámetros de síntesis del ETS-10 tanto en el tamaño de partícula como en la cristalinidad del producto final, consiguiendo una reducción del tiempo y temperatura de síntesis a 180°C y 24 horas utilizando anatasa y 195°C y 24 horas utilizando TiCl_3 . A 180°C y 48 horas utilizando TiCl_3 se ha conseguido un tamaño de cristal de ETS-10 nanométrico ($\approx 80 \text{ nm}$) con una distribución uniforme y se ha comprobado su potencial uso como semillas.
- Se ha diseñado un procedimiento de siembra de las esferas de sílice con cristales de ETS-10 de 80 nm , donde se ha obtenido un recubrimiento homogéneo a lo largo de la toda la superficie.
- Se han optimizado en el proceso de síntesis hidrotermal los parámetros de temperatura, tiempo y porcentaje de silicio aportado por las esferas de sílice para la obtención de esferas huecas. Las condiciones óptimas fueron de 195°C y 36 h para el caso de TiO_2 , y de 195°C y 48h para el caso de TiCl_3 , consiguiéndose un recubrimiento parcial de estas esferas con cristales de ETS-10, y obteniéndose para el caso de TiCl_3 unos resultados de XRD (picos correspondientes a ETS-10) y BET ($155 \text{ m}^2/\text{g}$) muy similares a los esperados para las esferas huecas de ETS-10.

5. TRABAJO FUTURO

Algunas posibles acciones futuras para continuar el estudio llevado a cabo en este trabajo son las siguientes:

- Purificar las semillas de ETS-10 de 80 nm mediante una membrana de diálisis, con el fin de eliminar el material amorfo obtenido en esas condiciones de síntesis (180°C y 48 h, utilizando TiCl_3 como fuente de titanio).
- Sembrar las esferas de sílice con TiO_2 de 25 nm, ya que en trabajos previos [23] se ha demostrado que este material puede actuar como semilla para la síntesis de ETS-10. Con esto se conseguiría una buena siembra debido al pequeño tamaño de partícula de la anatasa.
- Utilizar esferas de poliestireno como plantilla en lugar de esferas de sílice, como ya se ha realizado en otros trabajos para las zeolitas silicalita-1, TS-1 y tipo MFI ZSM-5 [25, 28]. Esto permitiría mantener las proporciones óptimas de Si/Ti en el gel de partida, y facilitar así la formación de ETS-10.
- Utilizar esferas de TiO_2 que actuaran como plantilla y nutriente de titanio. La sílice se aportaría desde el gel.

6. REFERENCIAS

1. N. Navascués, C. Téllez, J. Coronas, *Synthesis and adsorption properties of hollow silicalite-1 spheres*, Microporous Mesoporous Mater., **112** (2008) p. 561-572.
2. C.Y. Mou, H.P. Lin, *Control of morphology in synthesizing mesoporous silica*, Pure Appl. Chem., **72**(2000) p. 137-146.
3. G.A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, , *Shell mimetics*, Adv. Mater., **9**(1997) p. 662-667.
4. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, *Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures*. Science, **273**(1996) p. 768-771.
5. Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G. D. Stucky, *Preparation of hard mesoporous silica sphere*, Chem. Mater., **9**(1997): p. 14-17.
6. G. Büchel, M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, T. Kazuo, *Tailored syntheses of nanostructured silicas: Control of particle morphology, particle size and pore size*, Supramol. Science, **5**(1998) p. 253-259.
7. B. Pauwels, G. V. Tendeloo, C. Thoelen, W. V. Rhijn, P. A. Jacobs, *Structure determination of spherical MCM-41 particles*. Adv. Mater., **13**(2001) p. 1317-1320.
8. H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, *Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates*. Chem. Commun., **14** (2003) p. 1712-1713.
9. Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC*, Colloids Surf., A, **229**(2003) p. 1-8.
10. L.M. Qi, *Micrometer-sized microporous silica spheres templated by a double-hydrophilic block copolymer*, J. Mater. Sci. Lett., **20**(2001) p. 2153-2156.
11. G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, A. Zukal, *Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology*, Int. J. Inorg. Mater., **1**(1999) p. 97-102.
12. M. Manzano, V. Aina, C.O. Areán, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M.R. Delgado, M. Vallet-Regí, *Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization*, Chem. Eng. J., **137**(2008) p. 30-37.
13. B. Zornoza, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, *Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation*, Langmuir, **25**(2009) p. 5903-5909.
14. B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas, *Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation*, J. Membr. Sci., **368**(2011) p. 100-109.

15. Kuznicki, S.M., *Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites*, US Patent 4 853 202, 1989.
16. M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Structure of the microporous titanosilicate ETS-10*, *Nature*, **367**(1994) p. 347 - 351.
17. Y. K. Krisnandi, E. E. Lachowski, R. F. Howe, *Effects of ion exchange on the structure of ETS-10*, *Chem. Mater.*, **18**(2006) p. 928-933.
18. N. C. Jeong, M.H. Lee, K.B. Yoon, *Length-dependent band-gap shift of TiO_3^{2-} molecular wires embedded in zeolite ETS-10*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**(2007) p. 5868-5872.
19. Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría, *Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **67**(2004), p. 79-86.
20. I. Tiscornia, S. Irusta, P. Prádanos, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría, *Preparation and characterization of titanosilicate Ag-ETS-10 for propylene and propane adsorption*, *J. Phys. Chem.* **111**(2007) p. 4702-4709.
21. I. Tiscornia, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaria, *Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis*, *J. Membr. Sci.*, **311**(2008) p. 326-335.
22. I. Tiscornia, I. Kumakiri, R. Bredesen, C. Téllez, J. Coronas, *Microporous titanosilicate ETS-10 membrane for high pressure CO_2 separation*, *Sep. Purif. Technol.*, **73**(2010) p. 8-12.
23. C. Casado, Z. Amghouz, J. R. García, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas, *Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources*, *Mater. Res. Bull.*, **44**(2009) p. 1225-1231.
24. B. Zornoza, O. Esekile, W. J. Koros, C. Téllez, J. Coronas, *Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation*, *Sep. Purif. Technol.*, **77**(2011) p. 137-145.
25. V. Valtchev, S. Mintova, *Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystal*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **43**(2001) p. 41-49.
26. A. Dong, Y. Wang, D. Wang, W. Yang, W., Y. Zhang, N. Ren, Z. Gao, Y. Tang, *Fabrication of hollow zeolite microcapsule with tailored shapes and functionalized interiors*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **64**(2003) p. 69-81.
27. V. Valtchev, *Silicalite-1 hollow spheres and bodies with a regular system of macrocavities*, *Chem. Mater.*, **14**(2002) p. 4371-4377.
28. W. Yang, X. Wang, Y. Tang, Y. Wang, C. Ke, S. Fu, *Layer-by-layer assembly of nanozeolite based on polymeric microsphere: Zeolite coated sphere and hollow zeolite sphere*, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, **39**(2002) p. 509-526.

29. J. Cheng, S. Pei, B. Yue, L. Qian, C. He, Y. Zhou, H. He, *Synthesis and characterization of hollow zeolite microspheres with a mesoporous shell by O/W/O emulsion and vapor-phase transport method*, Microporous Mesoporous Mater. **115**(2008) p. 283-388.
30. J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, M. W. Anderson, *Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from $TiCl_3$ and TiO_2 : a comprehensive study*, Microporous Mesoporous Mater., **23**(1998) p. 253-263.
31. Z. Lin, J.P. Rainho, J. Domingues, L.D. Carlos, J. Rocha, *Photoluminescent films of microporous titanosilicate ETS-10 doped with europium(III)*, Microporous Mesoporous Mater., **79**(2005) p. 13-19.
32. T. Das, A.J. Chandwadkar, A.P. Budhkar, A.A. Belhekar, S. Sivasanker, *Studies on the synthesis of ETS-10. 1. Influence of synthesis parameters and seed content*, Microporous Mater., **4**(1995) p. 195-203.
33. Z. Ji, B. Yilmaz, J. Warzywoda, A. Sacco, *Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $Ti(SO_4)_2$* , Microporous Mesoporous Mater., **81**(2005) p. 1-10.
34. L. Lv, F. Su, X.S. Zhao, *A reinforced study on the synthesis of microporous titanosilicate ETS-10*, Microporous Mesoporous Mater., **76**(2004) p. 113-122.
35. A. Yu, I. R. Gentle, G. Q. Lu, *Biocompatible polypeptide microcapsules via templating mesoporous silica spheres*, J. Colloid Interface Sci., **333**(2009) p. 341-345.
36. L. Lv, G. Tsoi, X.S. Zhao, *Uptake equilibria and mechanisms of heavy metal ions on microporous titanosilicate ETS-10*, Ind. Eng. Chem. Res., 2004. **43**(2004) p. 7900-7906.
37. R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J.. A. Martens, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, *Physicochemical characterization of silicalite-1 nanophase material*. J. Phys. Chem. B, **102**(1998) p. 2633-2639.
38. Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, H. Chen, X. Dong, M. Ruan, *Preparation of novel hollow mesoporous silica spheres and their sustained-release property*, Nanotechnology, **16**(2005) p. 2633-2638.
39. L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications*, Chem. Mater. **17**(2005) p. 2494-2513.
40. C. S. Cundy, P. A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*, Microporous Mesoporous Mater. **82**(2005) p. 1-78.
41. V. Sebastián, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría, *Formation of micro/macroporous hierarchical spheres of titanosilicate umbite*, Eur. J. Inorg. Chem. **15**(2008) p. 2448-2453.
42. J. Shi, N. Ren, Y. H. Zhang, Y. Tang, *Studies on formation of hollow silicalite-1 microcapsules*, Microporous Mesoporous Mater. **132**(2010) p. 181-187.
43. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Evaporation-induced self-assembly nanostructures made easy*, Adv. Mater. **11**(1999) p. 579-585.

- 44. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. TW. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J.L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieve prepared with liquid crystal templates*, **114**(1992) p. 10834–10843.
- 45. Q. Lia, B. Mihailovab, D. Creaser, J. Sterte., *Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1*, *Microporous Mesoporous Mater.* **43**(2001) p. 51-59.
- 46. M. Vilaseca, E. Mateo, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, A. Paniagua, J. Coronas, J. Santamaría, *AFM characterization of the growth of MFI-type zeolite films on alumina substrates*, *Microporous Mesoporous Mater.* **71** (2004) 33–37.