

# Anexos



# I. Introducción

## I.I. MCM-41

Para sintetizar MCM-41 se emplean cuatro componentes: Un agente director de la estructura, en este caso el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio ( $\text{CTBr}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ), cuya concentración junto con la temperatura determinará la estructura hexagonal, cúbica o laminar de los poros [43], una fuente de silicio (TEOS, LUDOX, silicato de sodio), un disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y un catalizador que puede ser un ácido o una base.

Se han propuesto diversos mecanismos de formación de la estructura MCM-41. Aquí se propone el segundo camino propuesto por Beck y cols. [44] donde en primer lugar se forman las micelas cilíndricas y la adición de la fuente de silicio activa la posterior agrupación en fase hexagonal de las micelas cilíndricas ya recubiertas por especies silicatadas, tal y como se muestra en la Fig. I-I.

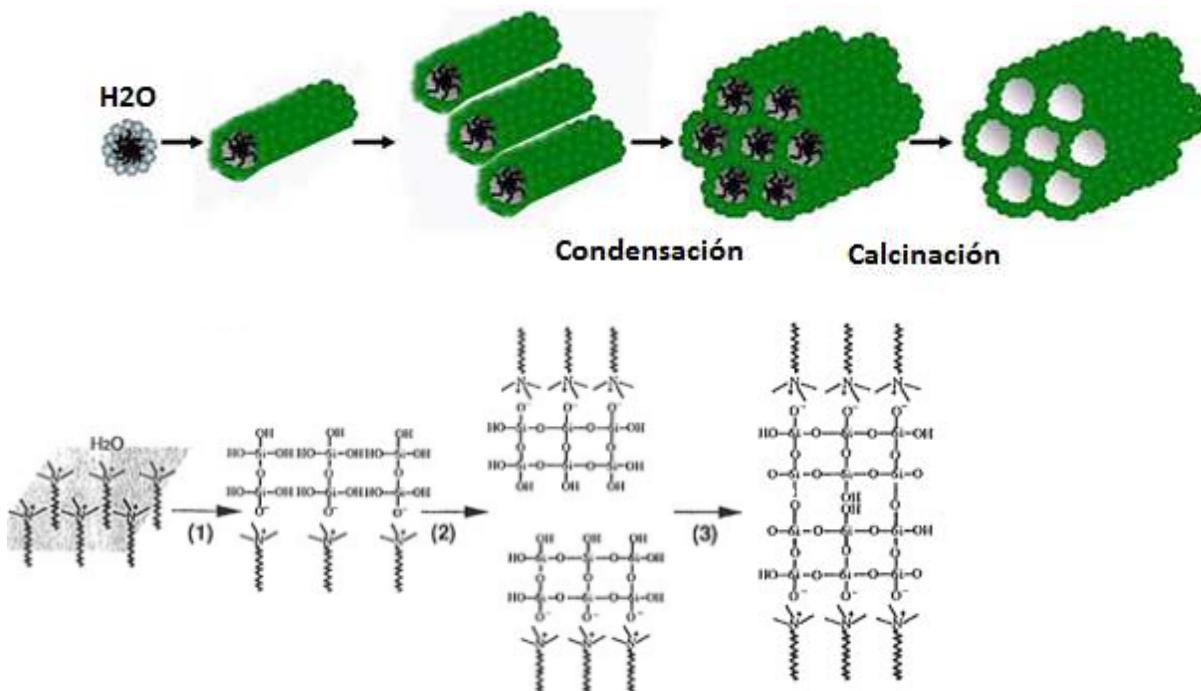
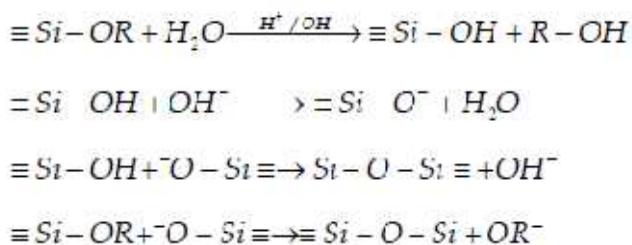


Figura I-I. Esquema del segundo camino propuesto por Beck y cols. [44]. El color verde representa las especies silicatadas.

Para completar el mecanismo de formación es necesario conocer las interacciones entre las especies orgánicas e inorgánicas y la formación de las paredes de sílice que conforman el material de MCM-41, explicado a continuación mediante una serie de reacciones (Ec. 1).

**Ec. 1. Formación de las paredes silíceas del MCM-41**

En primer lugar se produce la hidrólisis de la fuente de silicio reemplazando sus grupos alcóxidos por OH<sup>-</sup>. En condiciones básicas, estas especies reaccionarán con los grupos OH<sup>-</sup> dando lugar a los aniones Si-O<sup>-</sup>. Por último, se produce la condensación de estos aniones para dar lugar a la pared silícea Si-O-Si. La velocidad de esta etapa de condensación viene controlada por el pH, el cual tiene un máximo a pH=8-9 y disminuye de forma drástica a pH=5-7.

Como se observa en la Fig. I-I, las interacciones entre el surfactante y la especie inorgánica son de tipo electrostático (SiO<sup>-</sup>, siempre que estemos a pH>2, con cabeza catiónica del surfactante N<sup>+</sup>). Al eliminar el surfactante por extracción o calcinación se obtiene la estructura con poros mesoporosos ordenados.

## I.II. Síntesis de zeolitas (ETS-10) [40]

La síntesis de zeolitas requiere reacciones hidrotermales, en las cuales participan los siguientes componentes: Un disolvente, generalmente agua; un agente mineralizante (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>); una fuente de Al<sup>3+</sup> (en el caso del titanosilicato ETS-10, una fuente de Ti<sup>4+</sup>) y una fuente de Si<sup>4+</sup>; una fuente que suministre el/los cationes de compensación (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) y un agente estructurante (TPAOH, TPABr), que posteriormente debe ser eliminado. Destacar que para la síntesis del ETS-10 el uso de agente estructurante no es necesario.

Para que se produzca el crecimiento de los cristales, es necesaria la formación de un núcleo capaz de crecer. A continuación se describe la secuencia de etapas que tienen lugar en la formación de zeolitas:

- **Periodo de inducción:** Es el tiempo que transcurre desde que empieza la reacción hasta que aparecen por primera vez los productos cristalinos. Este periodo se divide en varias subunidades:

$$t = t_r + t_n + t_g$$

Donde t<sub>r</sub>=tiempo de relajación (tiempo para que el sistema alcance una distribución casi uniforme de los clusters moleculares), t<sub>n</sub>=tiempo para la formación de núcleos estables y t<sub>g</sub> el tiempo necesario para que los núcleos crezcan a un tamaño detectable.

La evolución ordenada de este periodo se observa en la Fig. I-II.a y I.II.b.

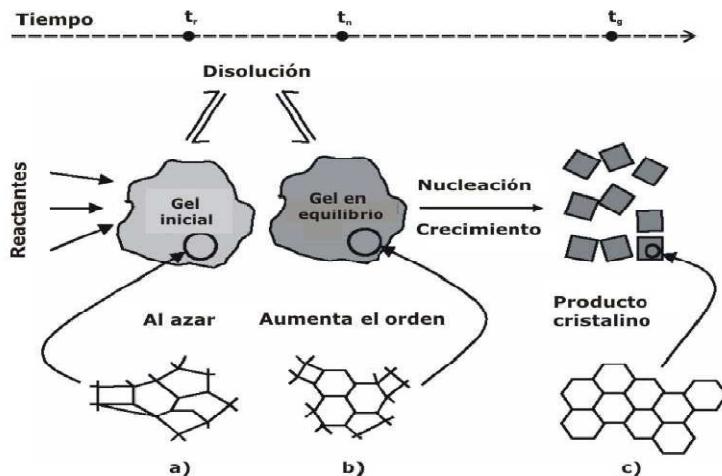


Figura I-II. Evolución del orden en la síntesis de zeolitas, desde la fase primera amorfa (a) a la fase segunda amorf a (b) y finalmente el producto cristalino [40].

- **Nucleación:** Es la etapa donde se establece una estructura regular con distribución estadística de sitios ordenados permitiendo la propagación de la estructura. Se entiende por núcleo un conjunto de partículas estructurales (átomos, iones o moléculas) ordenadamente dispuestas que sirven de semilla para el crecimiento del futuro cristal (Fig. I-II.c). Esta nucleación puede ser inducida por cristales añadidos en el medio reaccionante (nucleación secundaria).

La estabilidad del núcleo depende del radio del mismo, siendo las partículas de tamaño superior al crítico (1-8 celdas unidad) las que pueden sobrevivir y crecer.

- **Crecimiento cristalino:** A medida que crecen los núcleos y se consumen los reactivos, la solución está menos sobresaturada y la nucleación es menos probable. Es entonces cuando tiene lugar el crecimiento cristalino, en el que cada cara del cristal crece a una velocidad diferente. Este crecimiento se ve limitado por el consumo de los reactivos de la mezcla precursora, así se alcanza el fin de la reacción cuando se ha convertido casi totalmente la fase amorf a en cristalina.

### I.III. Parámetros que influyen en la síntesis del titanosilicato ETS-10

- **Temperatura de cristalización**

Dentro del rango de temperaturas donde tiene lugar la síntesis de la zeolita, y en este caso del ETS-10, un aumento en la temperatura provoca un aumento de la velocidad de crecimiento del cristal de acuerdo con la ley de Arrhenius, y por tanto, del tamaño de los cristales y una disminución del tiempo de inducción [32]. En la Fig. I.III se representa el grado de cristalización frente al tiempo de síntesis a diferentes temperaturas.

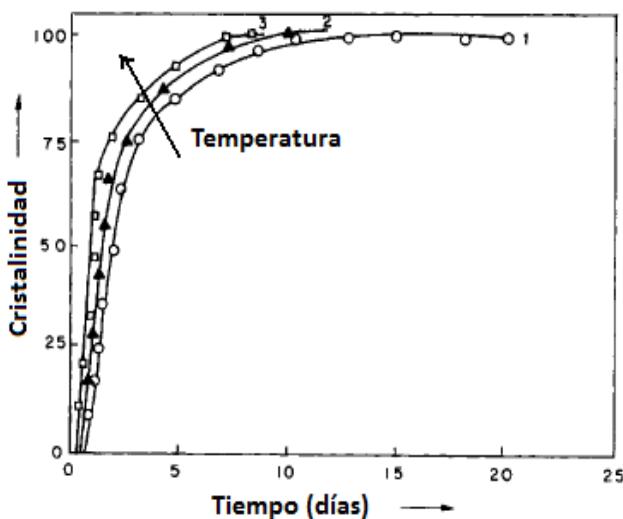


Figura I-III. Efecto de la temperatura en la cinética de cristalización para el ETS-10. Curvas 1-3 corresponden a 150, 170 y 200 °C.

- Tiempo de síntesis

Un aumento del tiempo de síntesis aumenta el grado de cristalinidad del producto final, como se observa en la Fig. I-IV, y generalmente, el tamaño de los cristales, tal y como han comprobado algunos estudios [23].

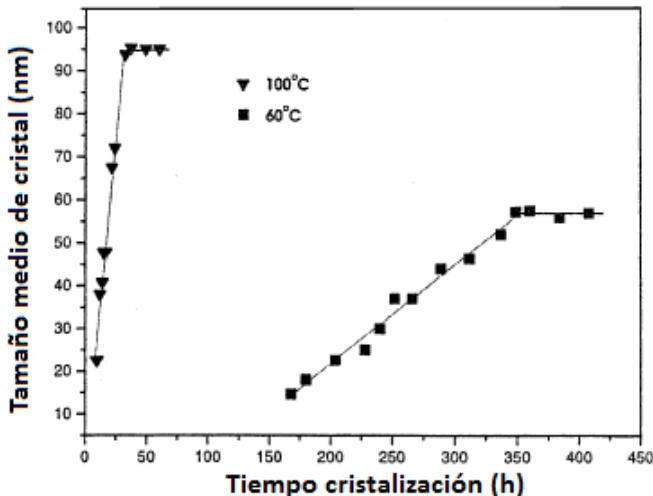


Figura I-IV. Variación del tamaño de cristal de la silicalita con el tiempo de cristalización y la temperatura [40]

- Envejecimiento del gel precursor

El envejecimiento se define como el periodo de mezcla de los reactivos anterior al calentamiento a la temperatura de cristalización. Algunos estudios [45] han comprobado que un aumento en el tiempo de envejecimiento del gel, normalmente a temperatura ambiente, acelera el proceso de cristalización provocando una disminución del tamaño de cristal y un aumento del número de cristales formados. Además, esta etapa puede evitar impurezas en el producto final y reducir el periodo de inducción formando núcleos precursores a temperatura ambiente.

En cuanto a la síntesis del ETS-10, la mayoría de los artículos reportados o no especifican el tiempo de agitación [34] o éste no supera los 30 minutos [23,33], por lo que no se considera un factor importante a la hora de controlar el producto final. No obstante, en este proyecto se estudiará el efecto de este parámetro en la síntesis.

- **Siembra**

Una técnica muy utilizada en la síntesis de zeolitas es la adición de cristales como semillas para conseguir fundamentalmente dos efectos: (1) una reducción del tiempo de síntesis y (2) una “dirección” de la síntesis hacia la fase cristalina que se desea conseguir con una reducción considerable de impurezas. Mediante esta siembra también es posible controlar la distribución de tamaños del cristal [40].

Todo esto es debido a que dichas semillas proporcionan área superficial sobre la cual puede crecer el producto deseado, eliminando así la necesidad de autonucleación de los cristales, y reduciendo por tanto el tiempo de inducción. Por tanto, para realizar esta siembra se ha comprobado [40] que los cristales pequeños (coloides) son los más efectivos, ya que con ellos se aumenta el área superficial.

- **Dilución del sistema cristalino**

Según estudios realizados [46], cuando la concentración de reactivos disminuye por debajo de un cierto valor el proceso de nucleación concluye y solo tiene lugar el crecimiento de los cristales, tal y como se observa en la Fig. I.V. Una dilución del sistema, y por tanto, una disminución de concentración de reactivos favorecerá el proceso de crecimiento frente al de nucleación, dando lugar a cristales de tamaño mayor. Esto se observa en el estudio realizado por Das y cols. [32], donde al aumentar el contenido de agua aumenta del periodo de nucleación en la síntesis del ETS-10 y el tamaño de cristal.

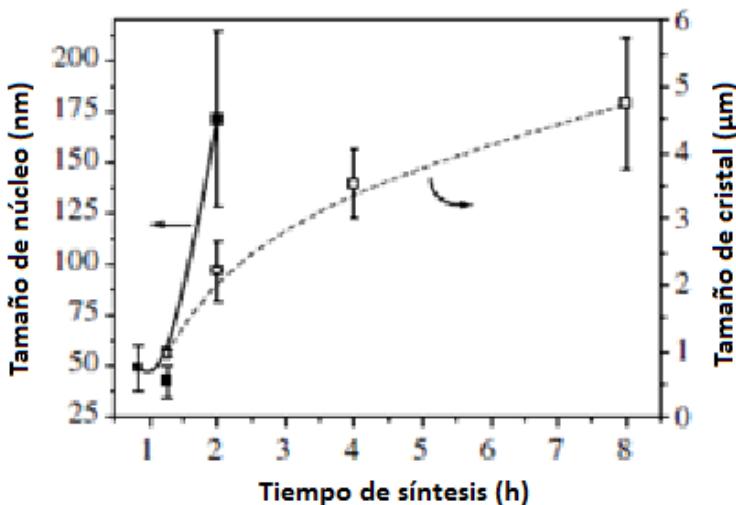


Figura I-V. Nucleación y crecimiento de la silicalita-1 en función del tiempo de síntesis [46].

Otros estudios afirman que el contenido en agua influye en el producto final, dando lugar a impurezas o a cristalización incompleta [30, 34].

- **pH del gel precursor**

En la síntesis del titanosilicato ETS-10 el control del pH es fundamental para obtener el producto deseado, ya que numerosos estudios [23, 34] han comprobado la existencia de impurezas en el producto final para valores de pH que no estén comprendidos entre 10 y 10,7. Para pH menores de 10 se favorece la aparición de material amorfo, anatasa y AM-1 y para pH mayores de 10,7 aparecerá ETS-4 y AM-3 en el producto obtenido.

## **II. Procedimiento experimental**

### **II.I. Síntesis de cristales de ETS-10 como semilla**

Tabla II-I. Tabla resumen de todos los experimentos realizados con el fin de obtener ETS-10 nanométrico

Síntesis	T <sup>a</sup> síntesis	Fuente titanio	Tiempo síntesis	Siembra	Composición gel
230_FuenteTi _tiempo	230 °C	Ti1	9 h	No	4,6Na <sub>2</sub> O:1,9K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,147H <sub>2</sub> O
			15 h		
			24 h		
		Ti2	9-24h	No	4,6Na <sub>2</sub> O:1,9K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,147H <sub>2</sub> O
		TiCl <sub>3</sub>	5 h	ETS-10	4,2Na <sub>2</sub> O:1,2K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,336H <sub>2</sub> O
			24 h		
			48 h		
195_FuenteTi _tiempo	195 °C	Ti1	15 h	No	4,6Na <sub>2</sub> O:1,9K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,147H <sub>2</sub> O
		Ti2	15 h	No	3,63Na <sub>2</sub> O:1,47K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,8SiO <sub>2</sub> ,134H <sub>2</sub> O
			36 h		3,63Na <sub>2</sub> O:1,47K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,8SiO <sub>2</sub> ,202H <sub>2</sub> O
			48 h		3,63Na <sub>2</sub> O:1,47K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,8SiO <sub>2</sub> ,470H <sub>2</sub> O
		TiCl <sub>3</sub>	24 h	ETS-10	4,2Na <sub>2</sub> O:1,2K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,336H <sub>2</sub> O
			48 h		
180_FuenteTi _tiempo	180 °C	Ti1	15 h-24 h	No	4,6Na <sub>2</sub> O:1,9K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,147H <sub>2</sub> O
		Ti2	15 h	No	4,6Na <sub>2</sub> O:1,9K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,5SiO <sub>2</sub> ,147H <sub>2</sub> O
			24 h		
			48 h		5,16Na <sub>2</sub> O:1,57K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :5,3SiO <sub>2</sub> ,290H <sub>2</sub> O
		TiCl <sub>3</sub>	48h	ETS-10	3,77Na <sub>2</sub> O:1,23K <sub>2</sub> O:TiO <sub>2</sub> :4,7SiO <sub>2</sub> ,578H <sub>2</sub> O
			62 h		

## II.II. Técnicas de caracterización

### II.II.I. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica que permite obtener información de las fases cristalográficas presentes en una muestra sólida, así como detectar defectos o imperfecciones.

Esta técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre la muestra, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción. La señal de difracción de un sólido es por tanto, un reflejo de su estructura cristalina.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente usando un "D-Max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK $\alpha$ . Los datos se han recogido de 20=2,5° a 40°, y velocidad de escaneo 0,03 °/s.

### II.II.II. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución (3,5 nm) y a su gran profundidad de campo, lo cual posibilita una visualización tridimensional.

La técnica de microscopía electrónica se basa en el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. Los electrones emitidos desde la superficie de la muestra como respuesta al bombardeo de electrones dan lugar a la principal señal que se recoge. Se obtiene una imagen topográfica de la superficie de la muestra proporcionada por los electrones de baja energía o los electrones secundarios y de los electrones retrodispersados. De esta forma se puede estudiar la estructura tridimensional y la textura de superficies porosas.

Los análisis se realizaron en el equipo perteneciente al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). El microscopio electrónico de barrido utilizado es el modelo FEI FEC F-Inspect (Fig. II.I) capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos. Puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV y permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución. Las muestras son previamente recubiertas de una fina capa de oro.



Figura II-I. Equipo de SEM

### II.II.III. ANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSA DE RAYOS X (SEM/EDX)

Esta técnica permite realizar un análisis elemental de la muestra que se analiza. Es una técnica superficial en la que se puede escoger para analizar o bien un área del sólido o bien un punto, de un diámetro de  $2 \mu\text{m}$ .

En este trabajo se utilizó para calcular los ratios Si/Ti y ver si se correspondían con los valores del titanosilicato ETS-10 teóricos. También se realizó un mapa de dispersión para detectar la presencia de titanio y silicio en varios puntos de la zona seleccionada. El equipo empleado ha sido el mismo que el empleado para microscopía electrónica de barrido, aunque en esta ocasión la muestra debe recubrirse previamente con una capa de carbono.

### II.II.IV. 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), muy útil para la determinación de tamaños y observaciones submicrométricas.

El equipo utilizado fue el TEM T20 (Figura II.II) el cual permite observaciones de hasta 0,28 nm de resolución y puede focalizar el haz de electrones hasta 2 nm de diámetro y trabaja con voltajes de aceleración variables de 20 a 200 kV. Para ver el interior de las esferas, las muestras fueron embutidas en resina epoxi, y cortadas con cuchilla de diamante por microtomía en capas finas de 50 nm para su análisis.

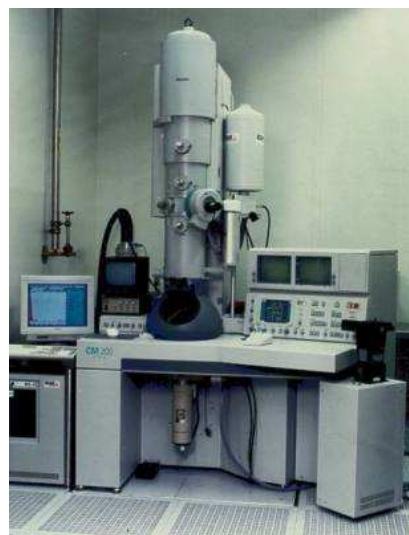


Figura II-II. Equipo de TEM

#### II.II.V. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LA LUZ (DLS) Y POTENCIAL Z

La técnica de dispersion dinámica de la luz (DLS) permite determinar la distribución de tamaños de particula en muestras en suspensión. Esta técnica mide las fluctuaciones en la intensidad de la luz a causa del movimiento browniano de las partículas, las cuales se encuentran en disolución coloidal estable. La luz dispersada llega a un detector que la compara con la luz incidente, y proporciona el tamaño de las partículas.

En cuanto a la técnica de potencial Z, ésta mide la magnitud de la repulsión o atracción entre las partículas a través del cálculo de su movilidad electroforética, permitiendo así conocer su carga, importante a la hora de realizar la deposición por atracción electrostática.

Para realizar las medidas tanto de DLS como de Potencial Z, se utilizó el equipo Brookhaven Instrument 90 Plus (Fig. II.III), disponible en las instalaciones del INA. La preparación de muestra en ambas técnicas consistió en preparar una disolución de la muestra sólida a analizar en agua destilada con concentración 0,07 mg/L y dispersarla durante 15 minutos en ultrasonidos.



Figura II-III. Equipo DLS y potencial Z.

## II.II.VI. ADSORCIÓN DE GASES

La adsorción física de gases permite estudiar la textura porosa de los sólidos, determinando el área superficial, el volumen y la distribución de tamaño de poro. Existe una gran variedad de adsorbatos que se utilizan en adsorción, entre los que destacan el N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, Kr, CO<sub>2</sub> y algunos hidrocarburos. La adsorción de N<sub>2</sub> es la que más se utiliza, debido a que cubre todo el intervalo de porosidad y a que esta molécula interacciona débilmente con la mayoría de los sólidos.

En este caso se ha calculado el área BET utilizando como adsorbato N<sub>2</sub> en el equipo del Departamento de Ingeniería Química del Centro Politécnico Superior, Micrometrics Tristar 3000 (Figura II-IV).



Figura II-IV. Equipo de adsorción de N<sub>2</sub>



Figura II-V. . Equipo de adsorción de Ar

Mediante la isoterma de N<sub>2</sub> se obtiene información de poros desde 35 Å a 4000 Å, sin embargo, el material que se quiere caracterizar en este trabajo tiene un tamaño de poro de 7,6 x 4,9 Å. Por tanto, para estudiar el tamaño de poro del producto obtenido se realizará la adsorción en el equipo Micrometrics ASAP 2020, del Departamento de Ingeniería Química del Centro Politécnico Superior (Fig. II.V), que permite medir microporos, utilizando como adsorbato Árgon, que difunde más rápidamente que el N<sub>2</sub>.

### III. Resultados y discusión

#### III.I. Síntesis de cristales ETS-10 como semilla

Debido a que la mayoría de las síntesis de ETS-10 reportadas en bibliografía se llevan a cabo a 230 °C [21, 23, 30], los primeros experimentos fueron realizados a dicha temperatura y caracterizados por las técnicas SEM, para ver la morfología de la muestra y el tamaño de cristal y por XRD para obtener información acerca de la fase cristalina de la muestra, esto es, si el producto final es ETS-10 y si presenta alguna impureza.

Tabla III-I. Experimentos realizados a 230°C.

Muestra	Fuente titanio	tiempo	Siembra
<b>230_Ti1_t</b>	Ti1 (Anatasa de 200-300 nm)	9	No
		15	No
		24	No
<b>230_Ti2_t</b>	Ti2 (Anatasa de 25 nm)	9-24 horas	No
<b>230_TiCl<sub>3</sub>_t</b>	TiCl <sub>3</sub>	5	ETS-10
		24	ETS-10
		48	ETS-10

En la Fig. III.I se muestran los espectros XRD de las diferentes síntesis a 230 °C, obteniendo el producto deseado para los casos en los que se ha utilizado TiCl<sub>3</sub> y Ti1 (anatasa de 200-300 nm) como fuente de titanio.

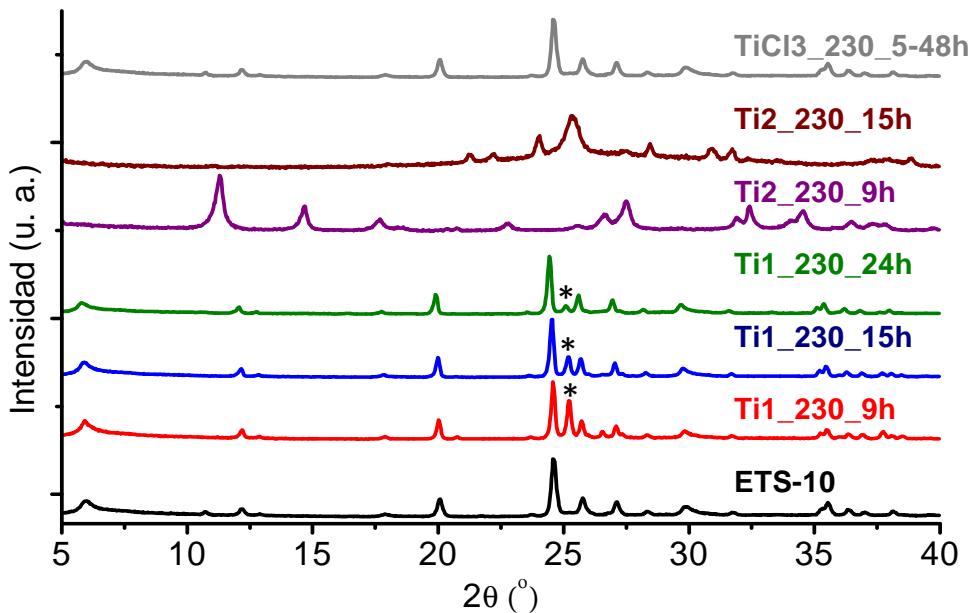


Figura III-I. XRD de las diferentes síntesis a 230 °C. \* es el pico correspondiente a anatasa sin reaccionar.

Para la muestra Ti1\_230\_9h aparece el pico correspondiente a la anatasa, el cual disminuye a medida que aumentamos el tiempo de síntesis. Esto es debido a la baja solubilidad de la anatasa [23], que aparece sin reaccionar en el producto final para tiempos de síntesis inferiores a 24 horas.

Respecto al  $\text{TiCl}_3$ , variando el tiempo de síntesis de 5 a 48 horas, los picos que se obtienen mediante XRD corresponden a ETS-10, aunque observando las imágenes de SEM (ver Fig. III.II.d), se puede apreciar cierta cantidad de material amorfo a las 5 horas de síntesis, tiempo insuficiente para el consumo completo de los reactivos. Esta existencia de sílice amorfa no es posible de detectar mediante XRD, debido al gran tamaño de los cristales que difractan, dando lugar únicamente a los picos característicos del ETS-10.

A continuación (Fig. III.II) se muestran las imágenes SEM de los cristales de ETS-10 obtenidos en las diferentes síntesis.

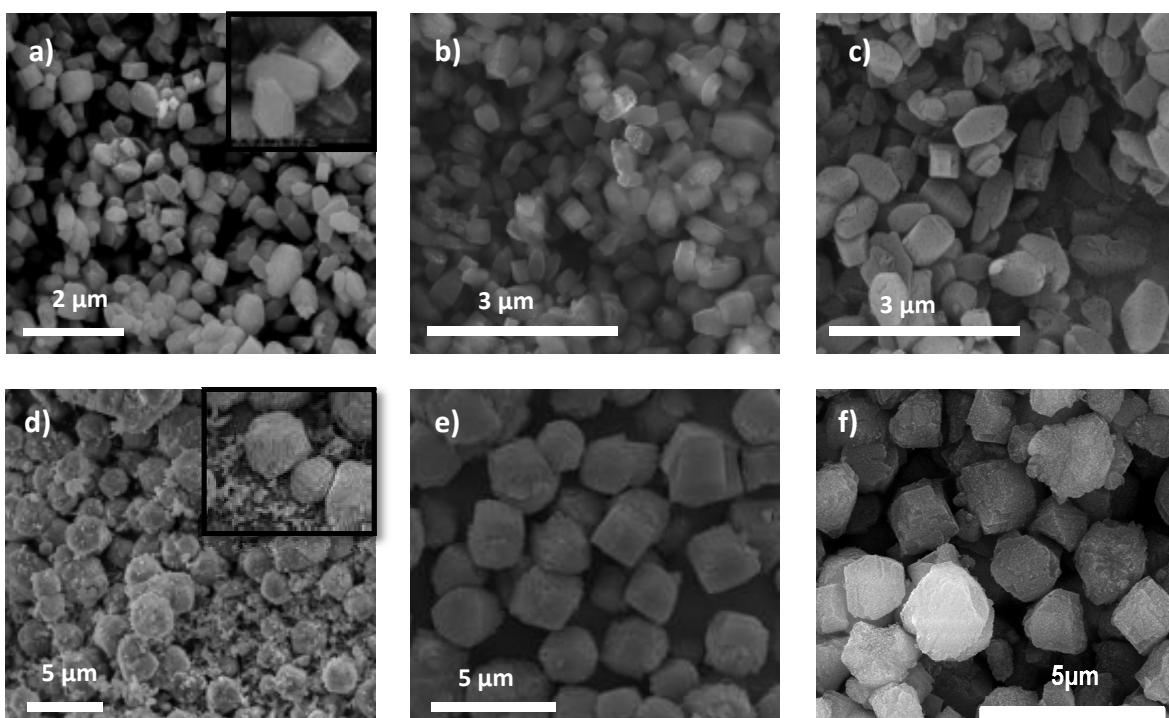


Figura III-II. Cristales de ETS-10 obtenidos a diferentes condiciones de síntesis, a) 230\_Ti1\_9h, b) 230\_Ti1\_15h, c) 230\_Ti1\_24h, d) 230\_TiCl<sub>3</sub>\_5h, e) 230\_TiCl<sub>3</sub>\_24h, f) 230\_TiCl<sub>3</sub>\_48h.

A través de las imágenes SEM se puede observar la forma de bipirámide truncada de los cristales de ETS-10, así como la distribución homogénea de su tamaño, cuyas medidas se realizaron a través del programa IMAQ Vision Builder. En esta tanda de experimentos el tamaño de los cristales estaba comprendido entre 500 nm y 3  $\mu\text{m}$ , por lo que a esta temperatura de síntesis no se consiguieron cristales de ETS-10 nanométricos (100 nm).

La siguiente serie de experimentos se realizó a 195 °C, utilizando también diferentes fuentes de titanio y diferentes tiempos, resumidos en la tabla III.II.

Tabla III-II. Experimentos realizados a 195°C

Muestra	Fuente titanio	tiempo	Siembra
195_Ti1_t	Ti1	15	No
195_Ti2_t	Ti2	15	No
		36	No
		48	No
195_TiCl <sub>3</sub> _t	TiCl <sub>3</sub>	24	ETS-10
		48	ETS-10

La difracción de rayos X obtenida por las diferentes experimentaciones se representan en la figura III-III.

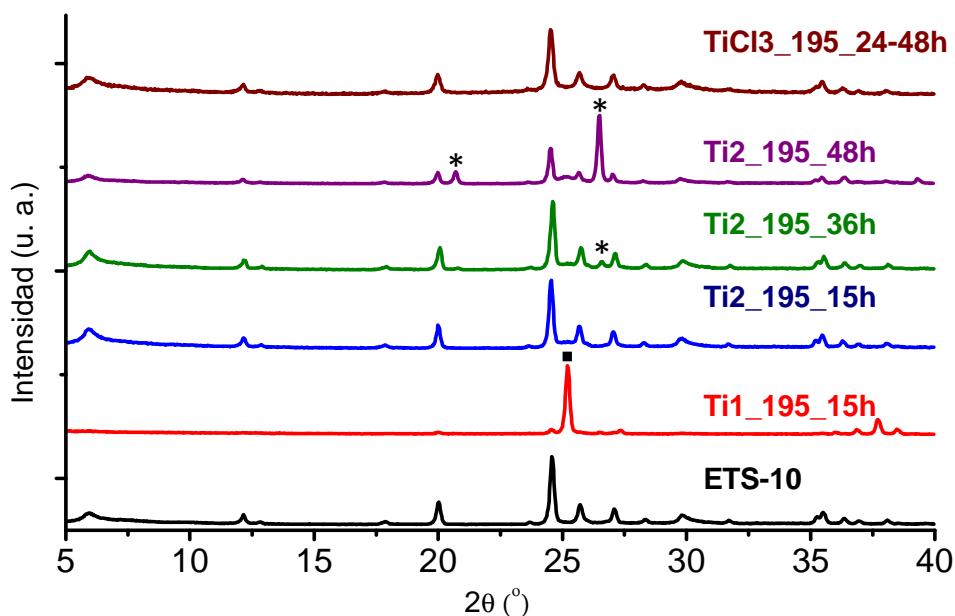
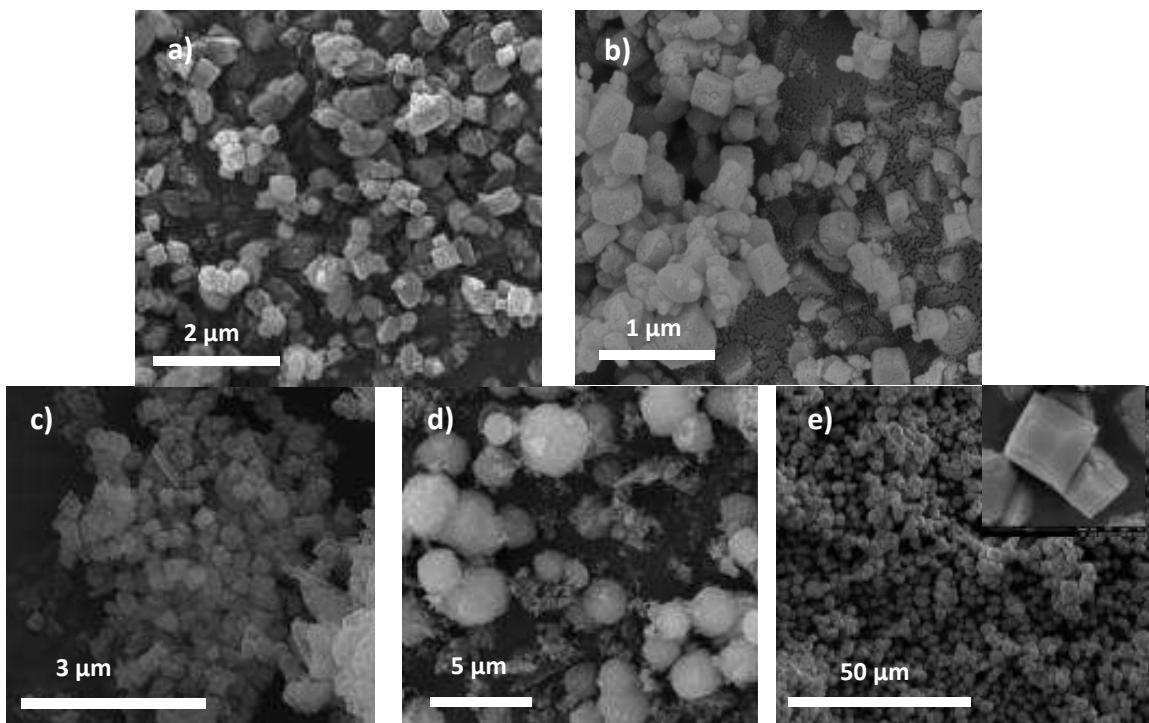


Figura III-III. XRD de los experimentos a 195°C.\* corresponde a los picos propios del cuarzo y ■ al pico de la anatasita.

A medida que aumenta el tiempo de síntesis para el caso de Ti2 aumenta la cantidad de cuarzo obtenida en el producto final, debido a la presencia de iones F<sup>-</sup> que pueden catalizar la polimerización de las especies de silicato, dando lugar a este producto. Cabe destacar que para la muestra Ti2\_195\_48h este aumento brusco de la cantidad de cuarzo es debido, además de a un aumento del tiempo de síntesis, a un aumento de la dilución del gel de síntesis reflejado en la tabla II-I, como ya ocurría en otros estudios [30].

En la Fig. III.IV se muestran imágenes SEM de los cristales de ETS-10 obtenidos a 195 °C.



**Figura III-IV.** Cristales de ETS-10 obtenidos a diferentes condiciones de síntesis, a) 195\_Ti2\_15h, b) 195\_Ti2\_36h, c) 195\_Ti2\_48h, d) 195\_TiCl<sub>3</sub>\_24h, e) 195\_TiCl<sub>3</sub>\_48h.

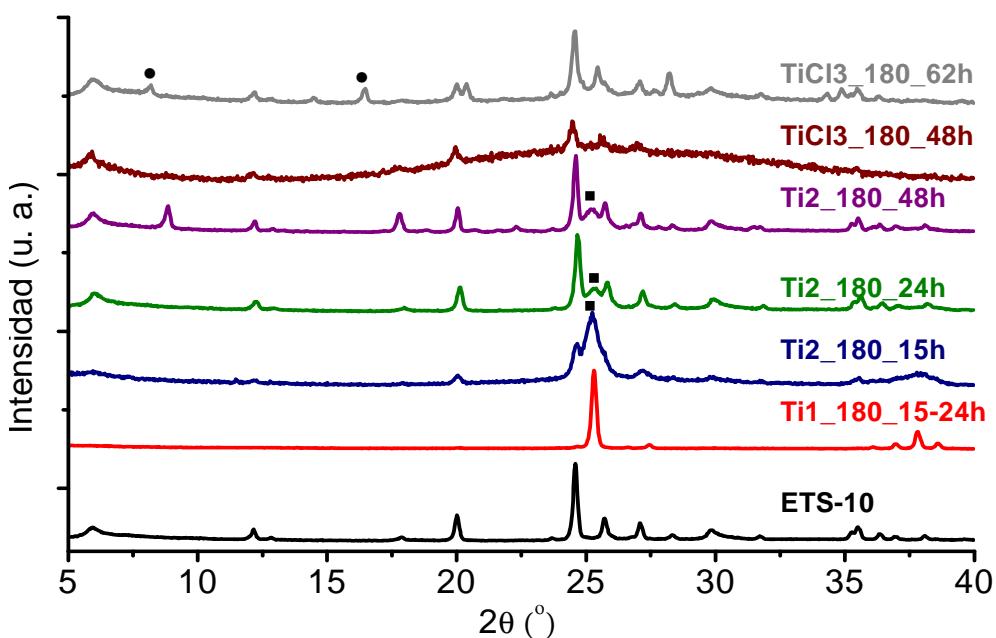
Para el caso de 195\_TiCl<sub>3</sub>\_24h, la imagen SEM (Fig. III-IV.e) permiten detectar la presencia de material amorfó en el producto final como consecuencia de un menor tiempo y temperatura de síntesis.

Por último, ya que a 195°C no se consiguieron cristales menores de 400 nm, se realizó una tanda de experimentos a menor temperatura, en este caso a 180 °C, representada en la tabla III-III.

**Tabla III-III. Experimentos realizados a 180°C**

Muestra	Fuente titanio	tiempo	Siembra
<b>180_Ti1_t</b>	Ti1	15-24	No
<b>180_Ti2_t</b>	Ti2	15	No
		24	No
		48	No
<b>180_TiCl<sub>3</sub>_t</b>	TiCl <sub>3</sub>	48	ETS-10
		62	ETS-10

En la figura III.VI aparece la difracción de rayos X obtenida para las diferentes condiciones de síntesis.

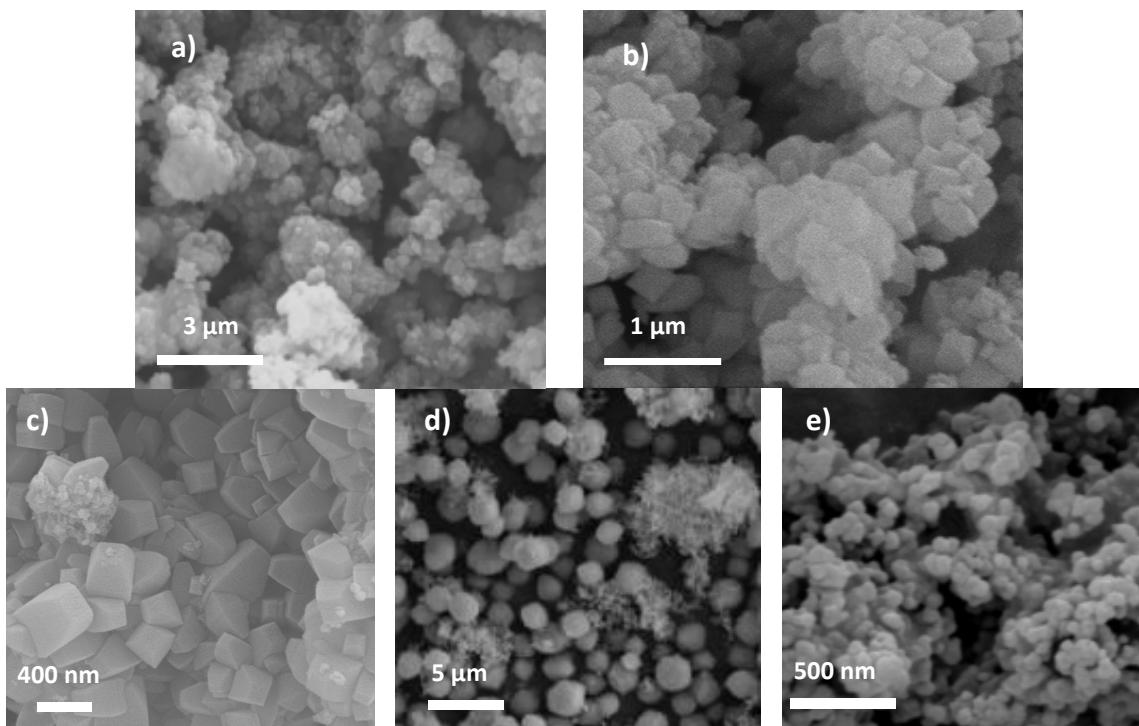


**Figura III-V. Espectros XRD de las muestras obtenidas a 180°C.** • corresponde a los picos de ETS-4, y ▀ corresponde al pico de anatasa.

Como cabía esperar, a 180 °C las síntesis realizadas con Ti1 dan lugar a la propia anatasa sin reaccionar, al igual que para el caso de 195 °C.

Utilizando Ti2 como fuente de titanio y diferentes tiempos de síntesis se obtiene ETS-10 como producto, con una importante cantidad de anatasa sin reaccionar en el caso de 15 horas (ver Fig. III.VI), debido a la baja temperatura y tiempo de síntesis. Esta impureza disminuye a medida que se aumenta el tiempo de síntesis, obteniendo para el caso de 24 y 48 horas ETS-10 prácticamente puro, con una pequeña cantidad de anatasa.

A continuación (Fig. III.VII) se muestran las imágenes SEM de los cristales obtenidos a 180°C.



**Figura III-VI. Cristales de ETS-10 obtenidos a diferentes condiciones de síntesis, a) 180\_Ti2\_15h, b) 180\_Ti2\_24h, c) 180\_Ti2\_48h, d) 180\_TiCl<sub>3</sub>\_48h, e) 180\_TiCl<sub>3</sub>\_48h (doble agua).**

En las Fig. III-VI.d y III-VI.e se observa que al aumentar el contenido en agua se obtienen cristales de menor tamaño. Esto no coincide con lo comentado en el apartado I.III donde una dilución en el gel de síntesis favorece el crecimiento de cristales [32, 46]. Esta falta de concordancia en los resultados puede deberse a que el gel de síntesis del ETS-10 no se trata de una disolución clara, sino que se tiene una dispersión donde la heterogeneidad dificulta el estudio del efecto de la dilución.

### III.I.I. Influencia del tiempo de envejecimiento

Se realizaron dos experimentos a 195°C y 48 horas de síntesis, utilizando TiCl<sub>3</sub> como fuente de titanio y una composición de gel de 4,2Na<sub>2</sub>O:1,2K<sub>2</sub>O:TiO<sub>2</sub>:5,5SiO<sub>2</sub>:336H<sub>2</sub>O, al que se le añadieron 0,3% wt. de semillas de ETS-10. Únicamente se varió el tiempo de agitación del gel previo a la síntesis, de 30 minutos utilizado en bibliografía [23, 33] a 2 horas, obteniendo las siguientes imágenes de SEM (Ver Fig. III-VII).

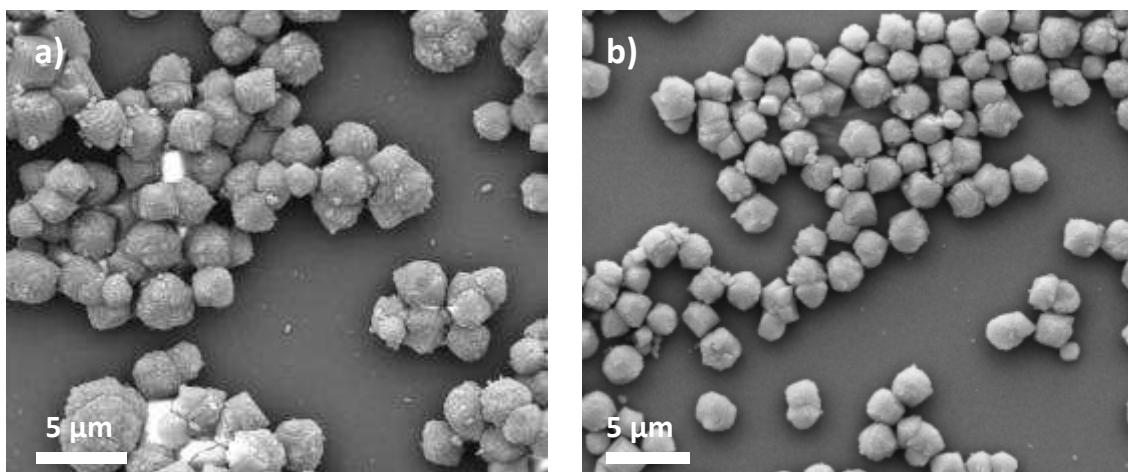


Figura III-VII. Imágenes SEM de cristales de ETS-10 con diferentes tiempos de agitación, a) 30 minutos, b) 2 horas.

En estas imágenes se observa una distribución de tamaños uniforme e igual en ambos casos, con un tamaño de cristal de  $2,9 \mu\text{m} \times 3,2 \mu\text{m}$ .

Por otro lado, el XRD (Fig. III.VIII) muestra ETS-10 puro como producto final en ambos casos, por lo que se ha comprobado que para el titanosilicato ETS-10 tiempos de agitación mayores de 30 minutos no influyen ni en el tamaño de partícula ni en la obtención de impurezas en el producto final.

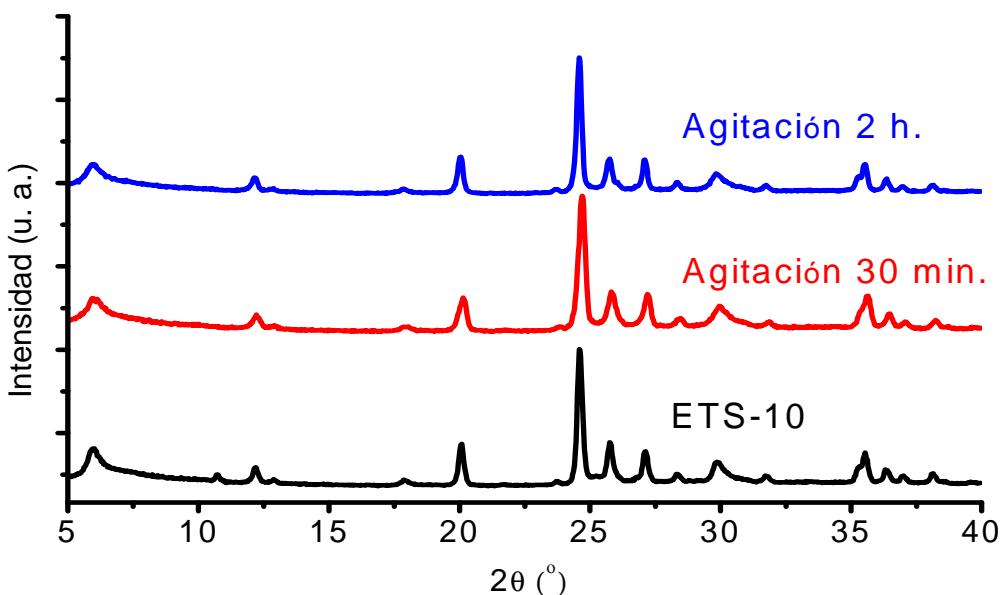
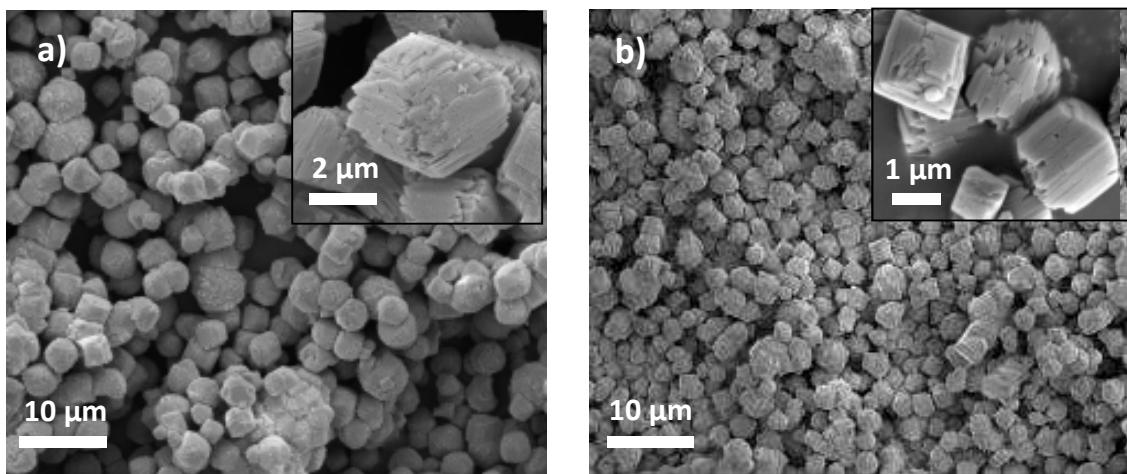


Figura III-VIII. Espectros XRD de la muestra 195\_TiCl<sub>3</sub>\_48h, con diferentes tiempos de agitación

### III.I.II. Estudio del ETS-10 nanométrico como semilla

Se realizaron dos experimentos a 195°C y 36 horas de síntesis, utilizando TiCl<sub>3</sub> como fuente de titanio y una composición de gel de 4,2Na<sub>2</sub>O:1,2K<sub>2</sub>O:TiO<sub>2</sub>:5,5SiO<sub>2</sub>:260H<sub>2</sub>O, añadiendo 0,3% wt. de semillas de ETS-10. La diferencia entre los dos experimentos está en la siembra, utilizando en el primer caso cristales nanométricos (180\_TiCl<sub>3</sub>\_48h) como semillas y en el segundo cristales de 500 nm (180\_Ti<sub>2</sub>\_24h). En la figura III-IX se muestra el producto obtenido en ambos casos.

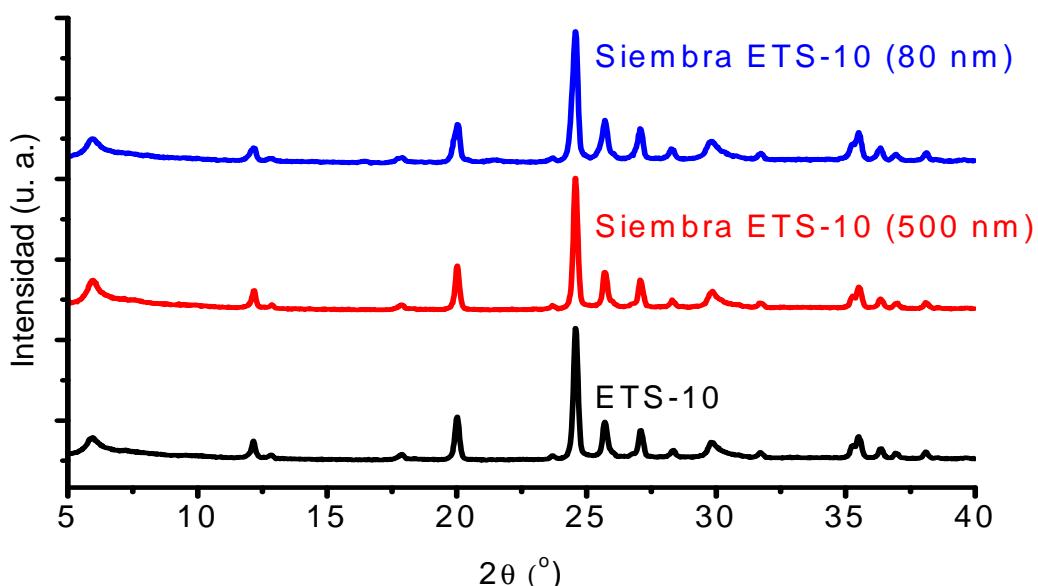


**Figura III-IX.** Imágenes SEM de cristales de ETS-10 con diferentes siembras, a) ETS-10 nanométrico, b) ETS-10 (500 nm).

Para realizar este estudio, se utilizó  $\text{TiCl}_3$  debido a que la anatasa ya actúa como nucleación primaria homogénea, por lo que el efecto de la siembra no se vería reflejado en el tamaño del cristal. El uso de semillas para el caso de  $\text{TiCl}_3$  conduce a una segunda nucleación, por lo que la formación de núcleos se atribuye a los cristales de ETS-10 ya existentes en el gel precursor, dando lugar a una reducción del tamaño de cristal. Esto se ve reflejado en las Fig. III-IX, donde al utilizar cristales de ETS-10 nanométricos con material amorfo se obtiene un tamaño mayor que al utilizar cristales de 500 nm ( $3,1 \times 3,4 \mu\text{m}$  frente a  $1,8 \times 1,6 \mu\text{m}$ ), debido a la peor calidad de las semillas.

Ambos tamaños de partícula son mucho menores al obtenido para dicho experimento sin siembra, donde se obtiene un tamaño de cristal de  $32,5 \times 16,4 \mu\text{m}$  [23].

En la Fig. III-X se muestran los XRD de ambas muestras, apareciendo los picos correspondientes al ETS-10 puro.



**Figura III-X.** Espectros XRD de la muestra 195<sub>\_</sub> $\text{TiCl}_3$ <sub>\_</sub>36h, con diferentes siembras.