

# Desarrollo de Esferas del Titano-Silicato Ti-Umbita con Estructura de Poros de Tipo Jerárquica

VÍCTOR SEBASTIÁN CABEZA (1,\*), CARLOS TÉLLEZ (1), JOAQUÍN CORONAS (1), JESÚS SANTAMARÍA (1)

(1) Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Ciudad Universitaria. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España).

## INTRODUCCIÓN.

La estructura cristalográfica del titanosilicato microporoso Ti-umbita ( $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ ) presenta un grupo espacial ortorrómbico  $P2_12_12_1$  (Ilyushin 1992). El sistema de canales de la umbita es unidimensional y se extiende en la dirección {001}. Existen dos tipos de canales. En cada canal/unidad de celda, se alojan dos cationes  $K^+$  de compensación electrónica. Los microporos de este material presentan unas dimensiones aproximadas de  $2.7 \times 5.5 \text{ \AA}$ .

Los materiales microporosos presentan estructuras cristalinas que están constituidas por canales y cavidades con dimensiones moleculares. Estos materiales se aplican principalmente en procesos de intercambio iónico, adsorción y catálisis. Sin embargo, la presencia de microporos puede restringir algunas veces su aplicación, debido principalmente a las limitaciones difusionales intracristalinas, resultando en el transporte lento de los compuestos implicados a través de los canales de los agregados microporosos de grandes dimensiones (Pavel et al. 2002). Además, la mezcla a veces de los materiales microporosos con ciertos agentes aditivos de carácter aglomerante puede disminuir la eficiencia de las propiedades del producto resultante en forma de pellet, pastilla, monolito, etc..

Contrariamente, los aglomerados microporosos de dimensiones menores, en los cuales la longitud de los caminos difusionales se ve reducida, presentan un problema inherente de pérdida de carga y de riesgo de manipulación debido a la posibilidad de formación de aerosoles dañinos para el sistema respiratorio. Además existe la dificultad intrínseca de separar los pequeños cristales microporosos por filtración como consecuencia directa de sus propiedades coloidales.

Para el caso de los materiales

microporosos con una arquitectura de poro de tipo jerárquica, que contienen micro y mesoporos (pero también micro y macroporos) (Hartmann et al. 2004), se ha encontrado que pueden ser la solución a los problemas comentados, y por ello se están sintetizando con éxito materiales jerárquicos con micro/mesoporos, meso/macroporos y micro/macroporos, donde generalmente el control de la porosidad bimodal se consigue mediante la combinación de determinados agentes directores de la estructura para lograr así la organización de poros requerida (Zhang et al. 2002).

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La síntesis del titanosilicato Ti-umbita se realizó mediante un proceso de síntesis hidrotermal con presión autógena, siguiendo el procedimiento descrito en (Sebastián et al. 2008). La disolución de síntesis estaba constituida por una mezcla de óxidos:  $H_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $K_2O$  y  $Na_2O$ . La síntesis hidrotermal se realizó en unos autoclaves de acero inoxidable. Básicamente, se estudió el efecto que las distintas variables de síntesis tienen sobre la formación de agregados jerárquicos de umbita: tiempo de síntesis, velocidad de rotación y composición de la disolución de síntesis. La caracterización de los materiales obtenidos se realizó mediante:

- Difracción de rayos X (difractor Philips X'pert MPD, utilizando una fuente de radiación de  $CuK \lambda = 1.5418$ ).
- Microscopía electrónica de barrido (JEOL 6400, 20 kV).
- Porosímetro de Hg, (Micromeritics Instrument Corporation, AutoPore IV 9500)

## RESULTADOS.

Dependiendo del valor de las variables de síntesis seleccionadas, se obtuvieron

cristales de umbita o una mezcla de estos con esferas policristalinas de umbita (Fig. 1).

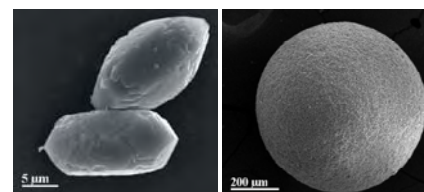


Fig 1. Resultado de síntesis hidrotermal: cristales y esferas policristalinas

La existencia de rotación durante la síntesis es indispensable para que los cristales de umbita se ensamblen correctamente; en caso contrario se obtienen únicamente los cristales aislados que conforman los agregados. La no existencia de rotación durante las primeras horas de síntesis, condiciona a que sólo se obtengan cristales tras finalizar la síntesis. Por el contrario, se siguen obteniendo agregados si el autoclave se deja de rotar en la etapa final de la síntesis, aunque la morfología de dichos agregados es poco regular.

El análisis mediante DRX permitió identificar la existencia de dos fases en el material obtenido tras la síntesis. Una de ellas identificada como umbita y la otra como  $TiO_2$  anatasa. Esta última fase es consecuencia de que el  $TiO_2$  utilizado en la disolución de síntesis no ha reaccionado completamente. Parece ser que en la ruta de síntesis con  $TiO_2$ , la etapa limitante es la disolución del propio  $TiO_2$  anatasa, seguida de la polimerización de las diferentes especies de silicatos, mas fácilmente disponibles en la disolución por su mayor solubilidad (Rocha et al. 1998).

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de  $TiO_2$  presente en los productos de síntesis se utilizó la propia técnica de difracción de rayos X, que permite discriminar entre fases, a diferencia de otras métodos de cuantificación. Para tal efecto se prepararon muestras con

diferente relación umbita/TiO<sub>2</sub> mediante su mezcla física en un mortero de ágata y se analizaron por DRX. El área del pico correspondiente al TiO<sub>2</sub> es directamente proporcional a la cantidad de éste en la muestra analizada; con lo que se realizó un calibrado de la cantidad de TiO<sub>2</sub> presente en las muestras preparadas frente a la relación de áreas del pico de TiO<sub>2</sub> ( $2\theta = 25,00 - 25,50^\circ$ ) y el pico de la umbita a un ángulo  $2\theta$  comprendido entre  $31,12 - 31,87^\circ$  (Fig. 2).

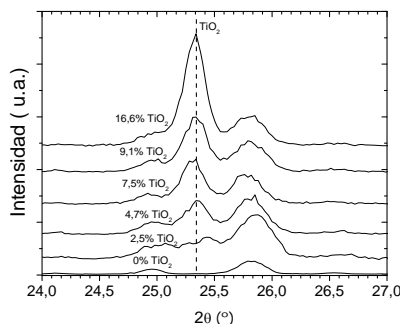


fig 2. Difracción de rayos X de las muestras de calibrado umbita-TiO<sub>2</sub>

El calibrado de TiO<sub>2</sub> permitió comprobar que al aumentar el tiempo de síntesis, se producía una disminución de la cantidad de TiO<sub>2</sub> no reaccionado, reduciéndose desde 51,7% (6 horas de síntesis) hasta 8,3 % (96 horas de síntesis), Fig 3. Por lo tanto se confirma que al aumentar el tiempo de síntesis se favorece la disolución del Ti. Las impurezas de TiO<sub>2</sub> detectadas mediante DRX se encuentran dispersas en el seno de las esferas y, probablemente en cada uno de los cristales, formando una mezcla íntima con la Ti-umbita.

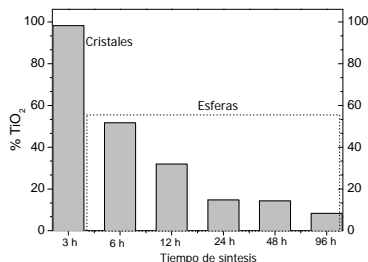


fig 3. Cuantificación de la presencia de TiO<sub>2</sub> en el material de umbita.

En la Fig 4. se muestra una distribución típica de los diámetros de las esferas obtenidos tras la síntesis (48 horas y velocidad de agitación de 60 r.p.m.). En estas condiciones se obtuvo una distribución bimodal, aunque ambas variables de síntesis influyen notablemente en la distribución de los tamaños de las esferas.

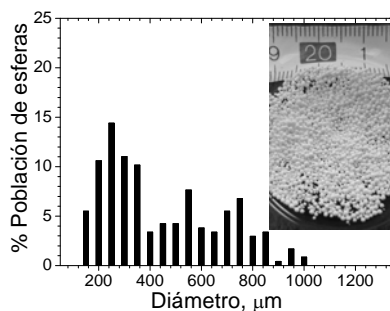


fig 4. Distribución de los diámetros de las esferas. Muestra de 120 esferas. Condiciones: 60 r.p.m. y 48 horas

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar que la morfología de los agregados obtenidos era completamente esférica (Fig.5-a). La sección transversal de las esferas (Fig. 5-b) reveló la existencia de un buen intercrecimiento en el interior de las mismas, favoreciéndose la formación de macroporos mediante el ensamblado de los cristales de umbita que constituyen a las esferas.

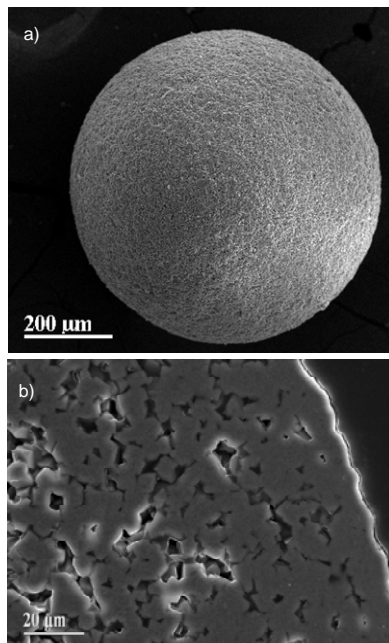


fig 5. Imágenes de Microscopía electrónica de barrido

La porosimetría de Hg confirma también la presencia de los macroporos en las esferas de Ti-umbita. La distribución de macroporos obedece principalmente a dos rangos bien diferenciados: 45  $\mu\text{m}$  y 0,8  $\mu\text{m}$  ( Fig. 6).

Por consiguiente, los agregados policristalinos obtenidos presentan una distribución homogénea de poros de tipo jerárquica:

- Macroporos, originados por el

intercrecimiento de los cristales.

- Microporos, presentes en la propia estructura cristalina de la umbita.

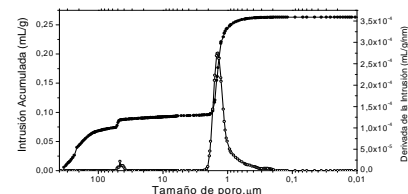


fig 6. Porosimetría de Hg de una muestra de esferas obtenida tras 48 horas de síntesis y a una velocidad de 60 r.p.m.

La presencia de los macroporos mejora la transferencia de materia en la matriz policristalina, mientras que los microporos inherentes a la estructura de la umbita, posibilitan su aplicación en procesos de intercambio iónico, adsorción y catálisis.

## CONCLUSIONES.

La síntesis de agregados de cristales de Ti-umbita con forma de esfera o de elipsoides, cuya estructura de poros corresponde a la de un sistema jerarquizado macro-microporoso, se ha logrado realizar de forma exitosa sin la necesidad de utilizar agentes directores de la estructura porosa mediante una síntesis de tipo hidrotermal.

La resistencia interparticular a la difusión no es una etapa limitante consecuencia directa del sistema de macroporos que configura la estructura porosa de estos novedosos materiales.

## REFERENCIAS.

- Hartmann M., (2004): Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 5880-5882
- Ilyushin G, (1992): New data on the Crystal Structure of Umbite K<sub>2</sub>ZrSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.H<sub>2</sub>O; *Inorg. Mater.* 29, 853-857
- Pavel C.C., Schmid, W. (2006): Generation of hierarchical pore systems in the titanosilicate ETS-10 by hydrogen peroxide treatment under microwave irradiation"; *Chem. Commun.* 882-884
- Rocha J., Ferreira, A., Lin, Z., Anderson, M.W. (1998): Synthesis of microporous titanosilicates ETS-10 from TiCl<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>: a comprehensive stu.; *Microporous Mesoporous Mater.* 23, 253-263
- Sebastián V., Diaz, I., Téllez, C., Coronas, J., Santamaría, J. (2008): Spheres of Microporous Titanosilicate Umbite with Hierarchical Pore Systems; *Advanced Functional Materials* DOI: 10.1002/adfm.200701067
- Zhang B., Davis, S.A., Mann, S. (2002): Starch Gel Templating of Sponglike Macroporous Silicalite Monoliths and Mesoporous Film; *Chem. Mater.* 14, 1369-1375