

Sólidos porosos periódicos: perspectivas

Gemma Turnes Palomino y Carlos Otero Areán

Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, 07071-Palma de Mallorca

Los sólidos porosos periódicos, entre los que se encuentran las zeolitas y otros materiales afines, son bien conocidos por sus usos industriales en campos tales como la purificación de aguas, la separación de gases o la catálisis heterogénea. Sin embargo, estos materiales presentan un gran potencial para otras aplicaciones menos conocidas; algunas de ellas en fase de desarrollo, otras todavía en la etapa de investigación básica. Ejemplos son la preparación de membranas selectivas, la síntesis de materiales nanoestructurados o el encapsulado y dosimetría de especies químicas con actividad biológica. Las perspectivas de desarrollo son muy diversas, tal como se ilustra en el presente artículo.

1. INTRODUCCIÓN

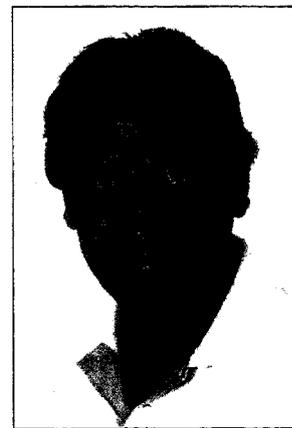
Los sólidos porosos periódicos, cuyos representantes más emblemáticos son las zeolitas, constituyen un grupo de materiales porosos caracterizados por incluir en su estructura un sistema de canales abiertos al exterior y que tienen, para cada tipo estructural, diámetro constante y disposición regular; de ahí el calificativo de *periódicos*. Es esta regularidad en el tamaño y disposición de los poros la característica que mejor distingue a las zeolitas y demás tamices moleculares de otros sólidos porosos, tales como gel de sílice, aerogeles o carbones activos; tal regularidad constituye también la base para un gran número de aplicaciones específicas de los materiales porosos periódicos. Los ejemplos más conocidos de estas aplicaciones son el tamizado molecular y la catálisis morfoselectiva (o catálisis con selectividad de forma). Otras aplicaciones, presentes o potenciales, tratan de aprovechar el orden y regularidad del entramado poroso de estos sólidos para usarlos como base de materiales de nueva generación cuyas propiedades y usos están siendo muy activamente investigados, al tiempo que el número de tipos estructurales se ve continuamente au-

mentado con el creciente desarrollo de métodos de síntesis química cada vez más versátiles (1).

Al inicio de los años cincuenta, cuando comenzó la investigación sistemática sobre la síntesis y caracterización de zeolitas (2-4), sólo se conocían seis tipos estructurales de tamices moleculares; pero durante la segunda mitad del siglo XX se han ido añadiendo, a ritmo creciente, nuevos tipos tanto de materiales naturales como sintéticos, de modo que el número global está ahora muy por encima de la centena, y sigue creciendo sin pausa. Los primeros tamices moleculares eran, sin excepción, aluminosilicatos tridimensionales conocidos como zeolitas. En los primeros años ochenta se consiguió llevar a cabo la síntesis de sólidos microporosos periódicos que no contenían silicio, entre ellos una gran variedad (5-7) de aluminofosfatos (AlPOs) y metaloaluminofosfatos (MeAPOs), y durante los noventa el abanico de composición química se abrió a otras posibilidades tales como óxidos y sulfuros metálicos, oxofluoruros, nitruros y germanatos (8-11).



Gemma Turnes Palomino



Carlos Otero Areán

Esta diversidad de composición química se vió todavía más enriquecida con la incorporación de sólidos porosos periódicos totalmente silícicos, tales como los diversos miembros de las series MCM (12,13), y con la sustitución isomórfica del silicio o del aluminio presentes en las zeolitas por otros elementos; B, Ga, Fe y Ti son algunos ejemplos de entre los más de veinte elementos (tanto de los grupos principales como de las series de transición) que han sido incorporados de modo isomórfico en aluminosilicatos porosos tridimensionales (14-19).

La amplia diversidad existente tanto en la composición química como en el tamaño y disposición (topología) de los canales internos está en el origen de las

múltiples aplicaciones de las zeolitas y, más genéricamente, de todo el conjunto de materiales porosos periódicos. En el momento presente, la producción comercial de zeolitas está cercana a los dos millones de toneladas por año. En su mayor parte, esta producción se destina a usos que podemos llamar clásicos: adsorbentes, cambiadores iónicos y catalizadores de contacto. Sin embargo, están en fase de investigación y desarrollo muchas otras posibilidades de aplicación industrial de las zeolitas y materiales afines (20-26). Sin ninguna pretensión de ser exhaustivos, y sólo a título orientativo, se indican en la Tabla 1 algunos de los principales usos (presentes y potenciales) de estos sólidos porosos. El lector interesado en aplicaciones clásicas puede consultar, entre la extensa bibliografía existente, las referencias 2, 3 y 5. En este artículo se ilustrarán algunas perspectivas de futuro, tras considerar brevemente aspectos básicos que faciliten la intelección al lector no especializado en el tema.

2. ESTRUCTURA Y TOPOLOGÍA

La red cristalina de las zeolitas está formada por unidades tetraédricas TO_4 ($T = Si, Al$) que comparten vértices, como se muestra en el esquema 1. La unidad aislada SiO_4 tendría una carga eléctrica neta de -4 , pero en sólidos con relación $O:T = 2$ (como en la sílice y en las zeolitas) el grupo SiO_4 es neutro, porque cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Sin embargo, la carga neta formal de cada grupo AlO_4 es -1 , por lo que el esqueleto estructural de las zeolitas está cargado negativamente.

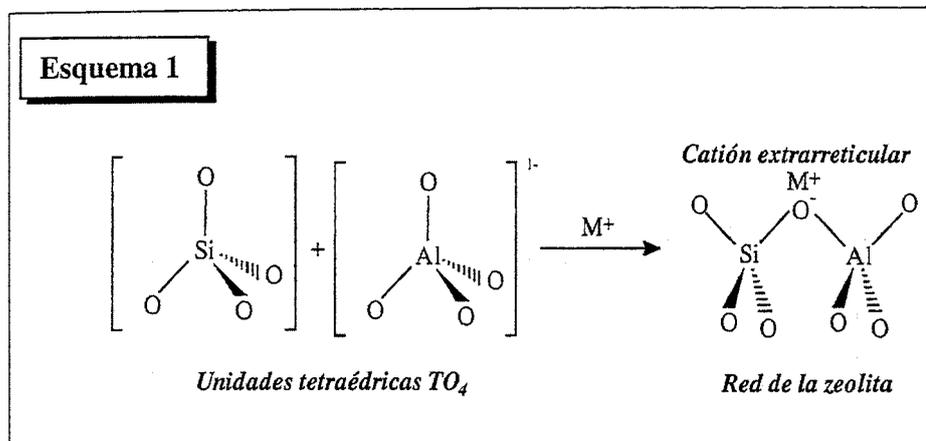
La neutralidad eléctrica del sólido se consigue mediante cationes M^{n+} , o protones en la forma ácida de las zeolitas. Estos iones, sin embargo, no forman parte del esqueleto estructural y, en condiciones adecuadas, pueden cambiarse unos por otros; de ahí el uso de las zeolitas como cambiadores iónicos. Tal cambio no modifica sustancialmente la estructura cristalina, que depende de la disposición mutua de las unidades TO_4 , pero tiene su reflejo en otras propiedades de la zeolita: tales como

TABLA 1. ALGUNAS APLICACIONES DE LOS SÓLIDOS POROSOS PERIÓDICOS

USOS ACTUALES
<p>Adsorbentes y tamices moleculares</p> <ul style="list-style-type: none"> • agentes desecantes • eliminación de gases contaminantes (v.g. de la atmósfera y del gas natural) • separación de componentes atmosféricos (nitrógeno de oxígeno) • separaciones selectivas según tamaño y forma de las moléculas (tamizado molecular)
<p>Cambiadores iónicos</p> <ul style="list-style-type: none"> • purificación de agua y eliminación de dureza • separación de iones metálicos (aguas residuales de la industria) • separación y almacenamiento de isótopos radiactivos (industria nuclear y centrales eléctricas) • cromatografía • piscicultura (eliminación de NH_4^+)
<p>Catalizadores</p> <ul style="list-style-type: none"> • cracking de hidrocarburos • reformado selectivo de hidrocarburos • producción de gasolina sintética (v.g. a partir de metanol) • procesos carbocatiónicos y carboaniónicos • hidrogenación y deshidrogenación • deshidrociclación • isomerización (v.g. en la industria de polímeros) • control de la contaminación atmosférica (v.g. óxidos de nitrógeno) • química fina
USOS POTENCIALES
<p>Base de materiales compuestos</p> <ul style="list-style-type: none"> • semiconductores con efecto cuántico • materiales ópticos y opto-electrónicos • materiales magnéticos (incluyendo superestructuras)
<p>Catalizadores ultraselectivos</p> <ul style="list-style-type: none"> • estereoselectividad • fotocatalisis • electrocatalisis
<p>Encapsulado de agentes activos</p> <ul style="list-style-type: none"> • autodosificación lenta de agentes terapéuticos (también por cambio iónico) • encapsulado y dosificación de plaguicidas (uso doméstico y agrícola) • polímeros conductores • colorantes fotosensibles (captura de energía solar y óptica no lineal) • centros luminescentes (Mn^{2+}, lantánidos, etc.) • pigmentos (industria de pinturas)
<p>Conductores iónicos</p> <p>Membranas y electrodos selectivos</p> <p>Sensores químicos y bio-médicos</p> <p>Agentes de contraste para diagnóstico médico (v.g. para resonancia magnética)</p>

su acidez y la magnitud de los campos eléctricos internos (27,28). La acidez de Brønsted (importante en muchos procesos catalíticos) tiene su principal origen en las unidades $Si(OH)Al$, presentes en la forma protónica de las zeolitas. Los cationes de cambio (cationes extrarreticulares)

constituyen centros ácidos de Lewis, en el sentido más amplio del término, ya que son potenciales aceptores de densidad electrónica. Una fuente más importante de acidez de Lewis son los defectos estructurales (átomos T^*) que se producen por hidrólisis parcial del esqueleto cristalino bajo condiciones



de tratamiento térmico moderado, como se muestra en el esquema 2. Si el proceso de hidrólisis continúa tiene lugar la formación de especies extrarreticulares $TOOH$, que pueden formar pequeños agregados donde los iones T^{3+} (Al^{3+} en los aluminosilicatos) poseen una gran insaturación coordinativa y, por tanto, fuerte acidez de Lewis (16,29).

El entramado cristalino de las zeolitas presenta canales y espacios vacíos cuyo diámetro es del orden del nanómetro, y que mantienen una gran regularidad para cada tipo estructural. Es esta microporosidad estructural, con dimensiones bien definidas, la que permite el uso de las zeolitas como tamices moleculares, y también les confiere propiedades muy útiles en procesos catalíticos morfoselectivos. Por ejemplo en la ruptura selectiva (cracking) de hidrocarburos lineales (que pueden entrar en los canales) mientras que los ramificados no se alteran; esto permite aumentar el índice de octano de las gasolinas.

Existen muy variados modos de conectar entre sí las unidades tetraédricas TO_4 , dando así lugar a un gran número de tipos estructurales. Un ejemplo se muestra en la Figura 1. Con las unidades TO_4 se van construyendo estructuras cada vez más complejas hasta llegar a formar cadenas que luego se unen entre sí para generar láminas y estructuras tridimensionales, que incluyen canales de forma regular. El espacio vacío (intracrystalino) de la mayoría de las zeolitas comprende alrededor del 50% del volumen total, pese a lo que estos materiales tienen una notable estabilidad térmica.

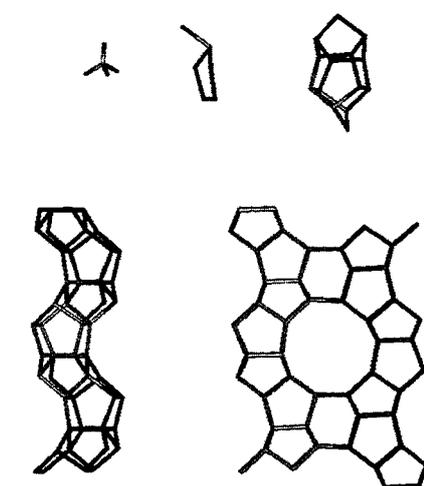
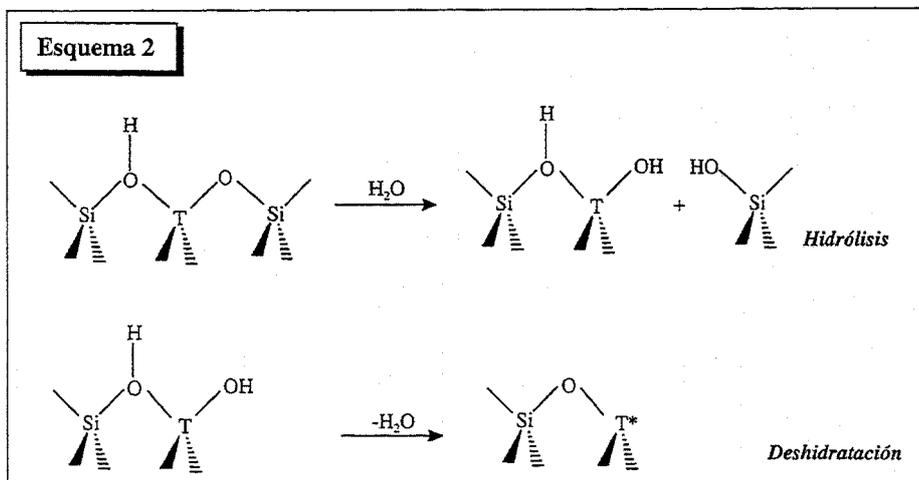


Figura 1. Construcción de una estructura tipo zeolita. Las unidades tetraédricas TO_4 (parte superior izquierda) se unen entre sí para dar estructuras cada vez más complejas hasta formar cadenas. La unión de estas cadenas genera láminas que por apilamiento (no mostrado en la figura) dan la estructura tridimensional.

El patrón de la Figura 1 corresponde al tipo estructural MFI, que se puede ver más desarrollado en la Figura 2. Nótese que hay un conjunto de canales rectos

perpendiculares al plano del papel y otro conjunto de canales ondulados que cortan ortogonalmente a los primeros; se han representado también los cationes extrarreticulares. Como ya se ha dicho, es posible conectar entre sí las unidades TO_4 de formas muy diversas. La Figura 3 muestra el tipo estructural FAU (faujasita natural y zeolitas sintéticas X e Y). Esta estructura se la puede considerar formada por unidades de sodalita unidas entre sí por prismas hexagonales. Tal forma de conexión, o topología, da lugar a dos tipos de espacios vacíos: el comprendido dentro de las unidades de sodalita y el delimitado por estas unidades y los prismas hexagonales; este último recibe el nombre de supercavidad. En las faujasitas las supercavidades están comunicadas entre sí formando una red tridimensional de espacios vacíos. Sin embargo, en algunos tipos estructurales no existe acceso de unos canales a otros. Un ejemplo es el tipo LTL (al que pertenece la zeolita L) que se representa en la Figura 4. Esta estructura está formada por unidades de cancrinita que se unen entre sí para dar canales unidimensionales. El que exista o no conexión entre los canales es un hecho importante a la hora de considerar procesos de difusión dentro del espacio intracrystalino, y condiciona también la elección del tipo estructural más adecuado para preparar materiales compuestos en los que el espacio vacío se rellena con otro componente.

Como se ha visto ya, se suele usar un código formado por tres letras mayúsculas para designar cada tipo estructural (30). Este código no hace referen-



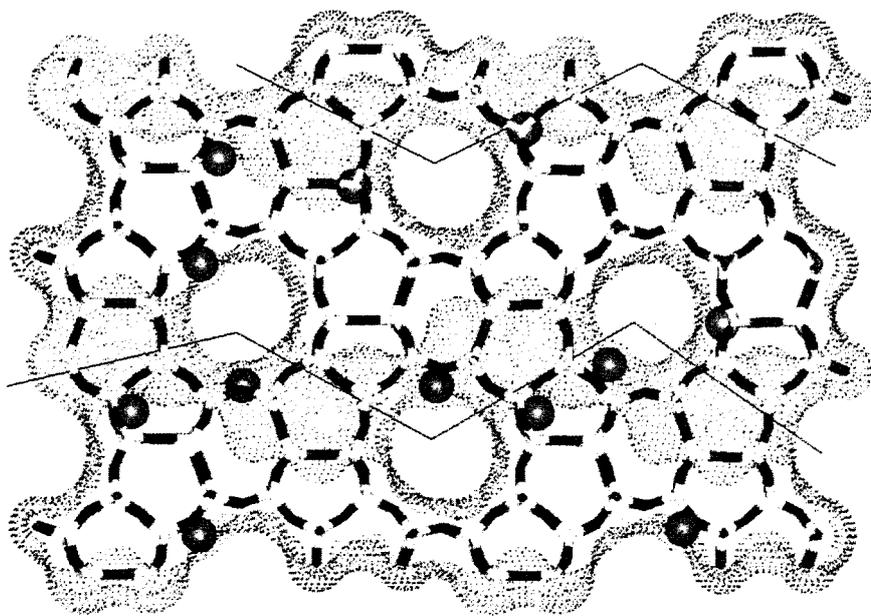


Figura 2. Estructura tipo MFI. Pueden verse los canales rectos formados por anillos de 10 miembros (perpendiculares al plano del papel) y los ondulados (punteados). Las esferas representan los cationes extrarreticulares.

tos tridimensionales. Su fórmula química genérica es $M_{x/n}^{+x}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$. La relación Si/Al es muy variable, como lo es el número de moléculas de hidratación (z) y la naturaleza de los cationes de cambio (o cationes extrarreticulares, M). Sin embargo, una zeolita debe tener en su esqueleto estructural exclusivamente átomos de oxígeno, de silicio y de aluminio. Cuando los dos últimos elementos se sustituyen, total o parcialmente, por otros (Fe, Ga, P, etc.) manteniendo el tipo estructural se habla de zeotipos. Zeolitas y zeotipos pueden ser englobados conjuntamente bajo la denominación de tamices moleculares, ya que en ambos grupos el diámetro de los poros es relativamente pequeño y, por tanto, estos materiales pueden actuar como tamices para separar entre sí diversas moléculas por su diferente tamaño.

Recientemente se han sintetizado materiales porosos, MCM-41 y análogos (12,13,31,32), que mantienen una gran regularidad en la forma y disposición de los poros, pero el diámetro de éstos es de varios nanómetros; por su gran tamaño de poros, estos materiales difícilmente pueden actuar como tamices moleculares. Otra característica importante de la mayoría de ellos (que los diferencia de las zeolitas) es que el esqueleto estructural, formado casi exclusivamente por sílice, es amorfo. Sin embargo, en cada uno de estos sólidos, así como en las zeolitas y zeotipos, los poros son del mismo diámetro y están dispuestos de modo regular; es decir, el sistema de poros mantiene simetría de traslación. En otras palabras, tal sistema de poros constituye una red cristalina, en el sentido matemático del término. De ahí la denominación genérica, y útil, de sólidos porosos periódicos.

La investigación sobre sólidos porosos periódicos es muy activa y está dando como resultado la síntesis de nuevos tipos de materiales a ritmo creciente; entre ellos cabe destacar los sólidos mesoporosos híbridos y los polímeros orgánicos. Los primeros incorporan moléculas orgánicas con diversos grupos funcionales (v.g. tiol, fenilo, amino, etc.) en el esqueleto estructural de materiales silíceos (33-35). Los pro-

cia a ninguna composición química o simetría cristalina particular, sólo denota una topología; es decir, el modo en que están unidas entre sí las unidades tetraédricas TO_4 . Es esta topología la que determina la forma y tamaño de los canales y su interconexión. El diámetro de un canal viene dado por el número de átomos T que forman el anillo de su sección recta; por ejemplo, 10 en el tipo estructural MFI (Figura 2). A las zeolitas que contienen anillos de 8, 10 ó 12 átomos T (hay además un átomo de oxígeno entre cada dos átomos T) se las considera, respectivamente, como materiales de tamaño de poro pequeño, medio o grande; los diámetros correspondientes son aproximadamente 0.4, 0.55 y 0.71 nm. Esta clasificación responde a los tipos clásicos, pero conviene señalar que en años recientes se han sintetizado sólidos porosos periódicos (también llamados zeotipos) que tienen anillos mayores. Por ejemplo, los canales de la cloverita (un galofosfato) tienen un diámetro de 1.3 nm, y en los materiales de las series MCM (tales como MCM-41 o MCM-48) el diámetro de los poros puede variar desde 2 hasta 8 nm. Para describir la conexión entre canales suele usarse la notación 1D cuando están aislados, 2D cuando se cortan en planos paralelos (no conecta-

dos entre sí) y 3D cuando los canales están intercomunicados en las tres direcciones del espacio. A título de ejemplo, se dan en la Tabla 2 los códigos y características de algunos tipos estructurales; para un elenco mucho más amplio se puede consultar la referencia 30.

3. ZEOLITAS, ZEOTIPOS Y OTROS MATERIALES POROSOS PERIÓDICOS

Estrictamente hablando, las zeolitas constituyen un grupo de sólidos inorgánicos pertenecientes a la clase de los tecto-aluminosilicatos, o aluminosilica-

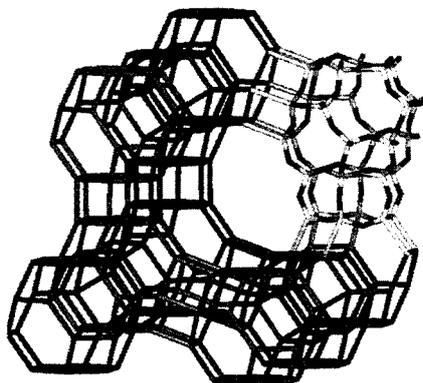


Figura 3. Estructura de la faujasita: unidades de sodalita unidas entre sí por prismas hexagonales. El ángulo superior derecho muestra el detalle de la unión de centros tetraédricos (Si o Al) a través de átomos de oxígeno.

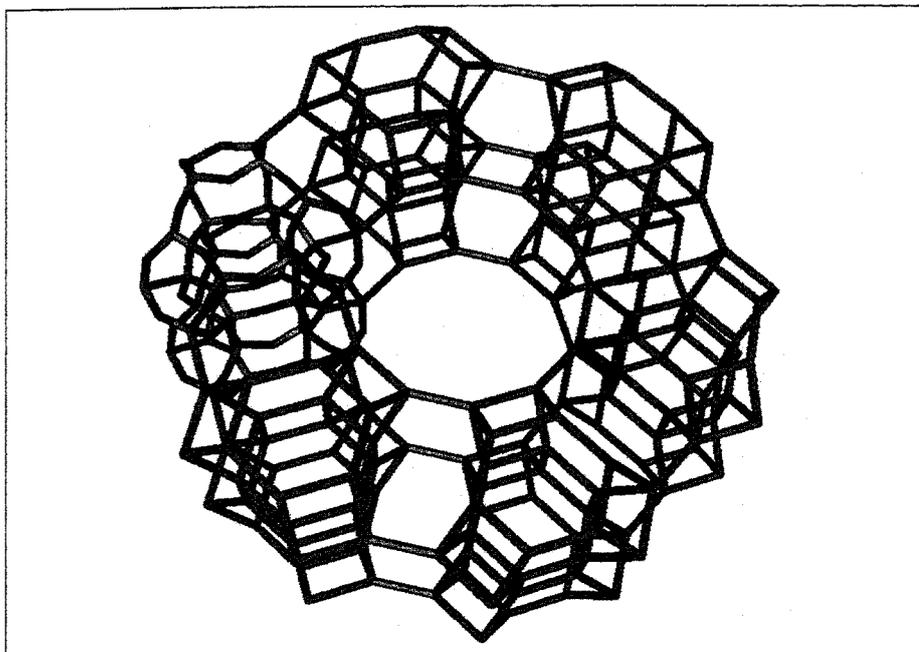


Figura 4. Estructura tipo LTL. El entramado de unidades tetraédricas genera canales rectos, como se ve en el centro de la figura.

cedimientos de síntesis incluyen la copolimerización de compuestos orgánicos con precursores de sílice, y diversos métodos sol-gel (34,36-38). Algunos de estos materiales porosos híbridos presentan una gran selectividad para la adsorción de especies moleculares y de iones metálicos, que puede aprovecharse, entre otras posibilidades, para la purificación de aguas residuales. Los sólidos porosos periódicos totalmente orgánicos pueden obtenerse usando zeolitas como molde. Por ejemplo, la copolimerización de fenol y formaldehído en el espacio intracristalino de una zeolita da como resultado un material compuesto donde el polímero orgánico formado (baquelita) llena los poros de la zeolita (39). Ésta puede luego ser disuelta en ácido fluorhídrico, dejando como producto sólido un material orgánico poroso que es el negativo de la zeolita usada como molde.

4. PERSPECTIVAS

Además de su utilidad en un buen número de aplicaciones bien conocidas, y que podemos llamar clásicas, los sólidos porosos periódicos son de gran interés potencial en otros campos muy diversos, como se refleja en la Tabla 1. Este potencial de nuevas aplicaciones, que está en fase de investigación y desarrollo, descansa en la gran va-

riedad tanto en su topología como en su composición química de los materiales ya existentes y en la posibilidad

de adoptar rutas de síntesis (o de modificación posterior) que permitan obtener materiales diseñados en función de cada uso específico. Parámetros tales como el tamaño de poros y la distribución espacial de éstos, la composición química del material, la acidez, el carácter más o menos hidrófilo, la naturaleza de los cationes extrarreticulares y la correspondiente magnitud de los campos eléctricos internos, pueden ser objeto de selección y control en el proceso de síntesis de modo que el material resultante tenga una óptima combinación de propiedades, adecuada para cada uso particular. Además, la disponibilidad de un espacio interno bien definido, tanto en su geometría como en sus propiedades físico-químicas, permite usar los sólidos porosos periódicos como componentes de base para la preparación de materiales compuestos. La consideración minuciosa de las perspectivas que así se abren no sería viable en

TABLA 2. EJEMPLOS DE TIPOS ESTRUCTURALES DE ZEOLITAS Y ZEOTIPOS: SE MUESTRA EL CODIGO DE TRES LETRAS, LA INTERCONEXION DE LOS CANALES Y EL CORRESPONDIENTE DIAMETRO

Código estructural	Isotipos	Interconexión	Diámetro de los poros (Å)
<i>Poros pequeños</i>			
AFT	AlPO-52	3D	2.8'x4.4*
ERI	Erionita, AlPO-17	3D	3.6'x5.1
CHA	Chabazita, AlPO-34	3D	3.8
ATN	MAPO-39	1D	4.0
LTA	Linde A, SAPO-42	3D	4.1
<i>Poros medios</i>			
AFO	AlPO-41	1D	4.3 x 7.0
FER	Ferrierita, ZSM-35	2D	4.2'x5.4
AEL	AlPO-11	1D	3.9'x6.3
MTT	ZSM-23, EU-13	1D	4.5'x5.2
MFI	Silicalita, ZSM-5	3D	5.5
<i>Poros grandes</i>			
MEI	ZSM-18	1D	6.9
MOR	Mordenita, LZ-211	2D	6.5'x7.0
LTL	Perlitita, L	1D	7.1
AFI	AlPO-5, SAPO-5	1D	7.3
FAU	Faujasita, X, Y	3D	7.4

*) Nótese que algunos tipos estructurales tienen poros de sección elíptica.

un artículo de extensión razonable, pero quizá la selección que ofrecemos aquí sirva para ilustrar el abanico de posibilidades.

4.1. Membranas selectivas

La posibilidad de preparar zeolitas y otros sólidos porosos periódicos en forma de membranas está despertando un gran interés. Mediante conveniente selección del material pueden obtenerse membranas muy selectivas y con alta superficie específica que resultarían útiles en campos tecnológicos tales como la separación de gases, líquidos y solutos (40-43), incluyendo procesos de ósmosis reversa, electrodiálisis y pervaporación (44), la catálisis ultrasselectiva en reactores de membrana (45-48), y el diseño y fabricación de electrodos selectivos y sensores químicos (49,50).

Las membranas de zeolitas pueden ser de dos tipos: simétricas o asimétricas. Las primeras son autosoportadas; las asimétricas, o membranas compuestas, tienen una fina capa de zeolita (de un espesor del orden de 1 μm) adherida a un soporte (51,52). Como soporte se pueden usar diversos materiales porosos: alúmina sinterizada, sílice y vidrio poroso son algunos ejemplos. Aún en el caso de membranas simétricas, suele usarse un soporte temporal para su preparación, por ejemplo teflón o celulosa (53-55), que luego se extrae. La obtención de membranas uniformes, libres de grietas y otros defectos, es una tarea que requiere arte y paciencia; máxime cuando, en la medida de lo posible, es

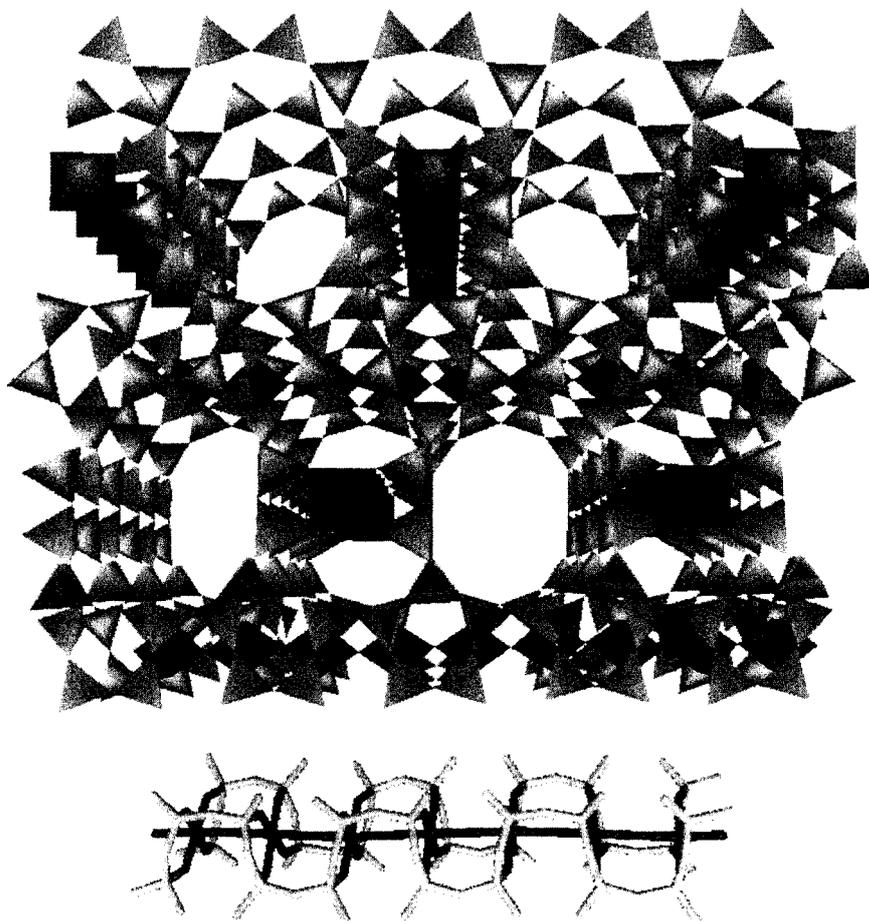
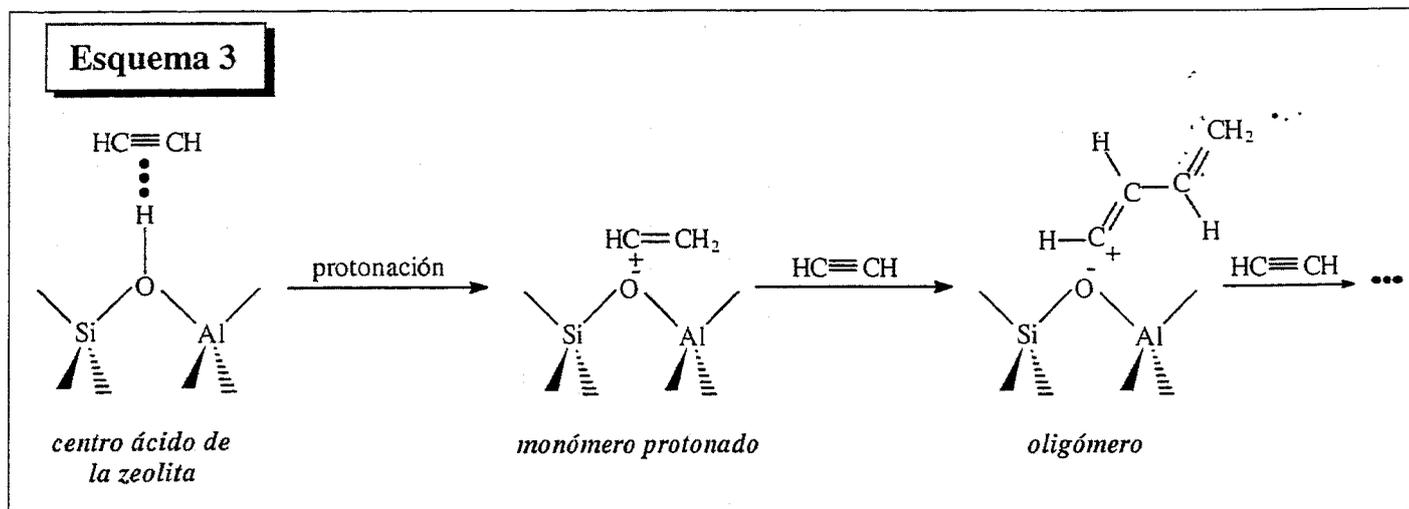


Figura 5. Estructura del zeotipo ETS-10, formada por cadenas de octaedros TiO_6 que comparten cuatro vértices con tetraedros SiO_4 ; éstos a su vez comparten vértices entre sí y dan lugar a la formación de canales. En la parte inferior se puede observar el detalle de una cadena, que constituye un semiconductor monodimensional.

también conveniente que todos los microcristales queden orientados en la misma dirección. Sin embargo, dado el ritmo a que se está avanzando en este campo (56-61), cabe esperar que la actual fase de investigación abra paso inmediato a otra de desarrollo y producción industrial.

4.2. Nanoestructuras: metales y semiconductores

El espacio interno de las zeolitas y otros sólidos porosos periódicos ofrece la oportunidad de preparar agregados metálicos y materiales semiconductores que tienen tamaño y forma regular y cuyas dimensiones son del orden del



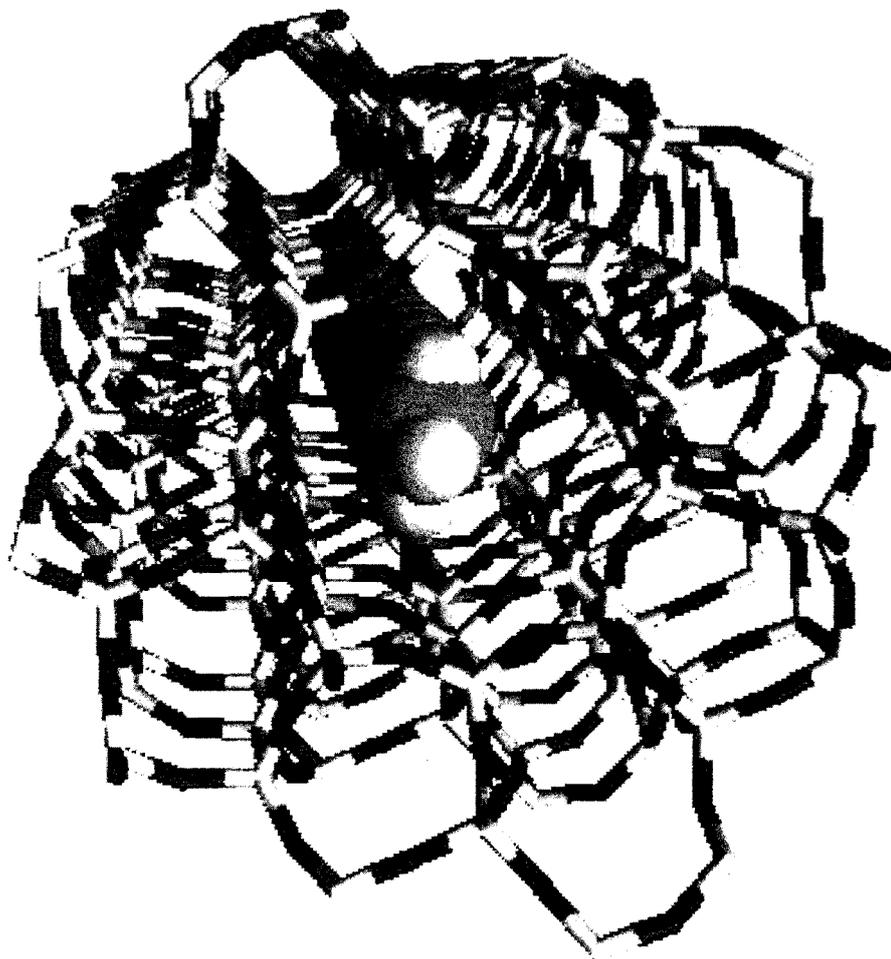


Figura 6. Cadena de poliacetileno formada a lo largo de un canal recto de la zeolita ZSM-5.

nanometro. En estos materiales compuestos el esqueleto de la zeolita impone un límite al crecimiento cristalino de la nueva fase. En otras palabras, la limitación del espacio disponible permite evitar que las partículas de mayor tamaño crezcan, por imperativo termodinámico, a expensas de las más pequeñas.

La preparación de materiales semiconductores en los que al menos una de las dimensiones sea nanométrica reviste gran interés práctico. Cuando las dimensiones de un semiconductor se reducen hasta acercarse al valor del radio de Bohr del excitón débilmente ligado (excitón de Mott-Wannier) las propiedades ópticas y eléctricas del material cambian de un modo muy acusado, y resultan ser función del tamaño. Este fenómeno, conocido como *efecto del tamaño cuántico* (62-66), tienen su primera

manifestación en un aumento de la distancia energética entre el techo de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, E_g . La magnitud de E_g puede, por tanto, ser controlada a voluntad variando el tamaño del semiconductor. Este control ofrece interesantes posibilidades en el diseño y construcción de dispositivos optoelectrónicos; permite, por ejemplo, seleccionar la longitud de onda más adecuada para un diodo láser, y aumentar su eficiencia en la generación de luz. A veces, el efecto del tamaño cuántico va más allá de las consideraciones anteriores. Los agregados de átomos de silicio en una zeolita tipo Y (faujasita) son fuertemente fotoluminiscentes (67) y presentan recombinación directa (electrón-hueco) con un valor de $E_g = 2.2$ eV. Por contra, el silicio masivo es un semiconductor de recombinación indirecta,

con $E_g = 1.1$ eV. Esto nos dice que, mediante encapsulado en zeolitas, no sólo es posible modificar el valor de E_g de un semiconductor, sino también la estructura de sus bandas electrónicas.

La inclusión de metales alcalinos en zeolitas da lugar, cuando la concentración es baja, a la formación de agregados paramagnéticos eléctricamente cargados, por ejemplo Na_4^{3+} o Rb_3^+ (68-71). Al aumentar la concentración se puede alcanzar una fase continua de metal alcalino (72,73) que confiere a la zeolita conductividad eléctrica. Además de servir como sistemas modelo para el estudio de la transición de aislante a conductor, estos materiales presentan interesantes propiedades magnéticas y catalíticas (73,74). Interesante es también el superparamagnetismo que muestran las nanopartículas de hierro obtenidas por termólisis en atmósfera inerte de poliferrocenilsilano, u otro precursor adecuado, introducido en sílice mesoporosa (75) del tipo MCM-41.

Es muy amplia la selección de agregados metálicos y semiconductores que han sido preparados usando sólidos mesoporosos periódicos como material huésped: metales alcalinos, plata, bismuto, selenio, silicio, GaAs, InP, CdS, Ag_2S , etc. (67,73,76-83). Sus propiedades físicoquímicas están siendo objeto de activa investigación. Los procedimientos para preparar estos materiales incluyen la adsorción por el sólido poroso de una fase líquida o vapor del nuevo componente (o de un precursor), el cambio iónico seguido de reacción con un agente adecuado, reacciones en el estado sólido, etc. Existe también la posibilidad, poco explorada todavía, de sintetizar tamices moleculares que contengan estructuras semiconductoras con efecto cuántico incorporadas en su propio entramado cristalino. Un ejemplo es el material conocido como ETS-10 cuya estructura, representada en la Figura 5, está formada por cadenas de octaedros TiO_6 que comparten vértices entre sí y con tetraedros SiO_4 (84). Estas cadenas semiconductoras de óxido de titanio constituyen

hilos cuánticos aislados entre sí por la matriz dieléctrica de óxido de silicio. Las propiedades ópticas de este material han sido recientemente estudiadas (85), encontrándose una transición fundamental a 4.03 eV, es decir, a una energía alrededor de 1 eV mayor que la correspondiente a la anatasa (3.18 eV) o al rutilo (3.02 eV). Nótese que estos dos óxidos de titanio están formados por sendas redes tridimensionales de octaedros TiO_6 .

4.3. Polímeros conductores monodimensionales

Los sólidos porosos periódicos ofrecen la oportunidad de sintetizar polímeros conductores monodimensionales dentro de sus canales internos. Cuando se le altera el balance de carga eléctrica, mediante la introducción de agentes oxidantes o reductores, cualquier polímero orgánico que contenga un sistema de dobles enlaces conjugados puede desarrollar alta conductibilidad eléctrica. Estos polímeros conductores, tales como poliacetileno, politiofeno o polipirrol, encuentran aplicación en dispositivos optoelectrónicos (incluyendo óptica no lineal) y electroluminiscentes, en baterías y en la construcción de sensores químicos y biológicos (86-88); son también de interés para estudios básicos de electrónica molecular (87,89-91). Sin embargo, las propiedades eléctricas y ópticas de los polímeros conjugados lineales resultan con frecuencia adversamente afectadas (en materiales masivos) por interacciones laterales que pueden producir cadenas entrecruzadas, ramificaciones y pérdidas de conjugación. La polimerización de unidades monómeras dentro de los canales de un material poroso conduce a la obtención de cadenas aisladas, evitando así las interacciones laterales. En muchos casos, el encapsulado del polímero dentro del sólido huésped aumenta además su estabilidad frente a agentes atmosféricos.

Se ha descrito la preparación de varios oligómeros y polímeros conjugados encapsulados en materiales porosos periódicos: v.g. poliacetileno (92,93), polianilina (94,95), polipirrol (96) y politiofeno (97-100). El proceso de polimerización viene facilitado si se usa la for-

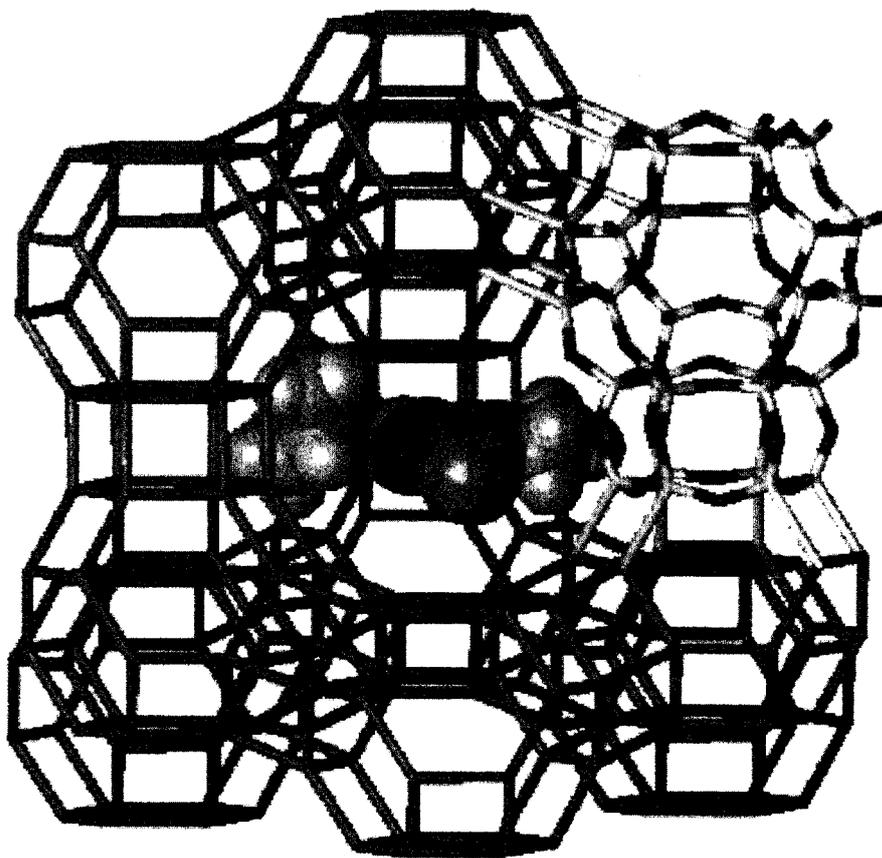


Figura 7. Molécula de atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, un herbicida) encapsulada en una faujasita.

ma protónica (ácida) de una zeolita, que puede actuar como catalizador. Como ejemplo, se presenta en el esquema 3 el proceso de polimerización del acetileno en la zeolita H-ZSM-5, que fué estudiado mediante espectroscopía IR y UV-Vis (93). La Figura 6 muestra un diseño, generado por ordenador, de los polímeros formados.

Aunque la formación de polímeros conductores en los canales de zeolitas y otros sólidos porosos es un hecho demostrado, la aplicación práctica de los materiales así obtenidos se beneficiaría de la resolución de algunos problemas todavía pendientes. En primer lugar las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, suelen contener un elevado número de defectos de red. Algunos de estos defectos impiden el crecimiento regular de cadenas poliméricas, limitando así la conductividad eléctrica del material resultante. Por otra parte, para algunas aplicaciones, notablemente las relacionadas con la electrónica molecular, sería útil disponer de mo-

nocristales regulares con dimensiones del orden de algunos micrometros, que no siempre resultan fáciles de obtener. Aunque se están produciendo avances muy significativos, la síntesis de materiales porosos periódicos es todavía más un arte que una ciencia; pero cabe esperar que los esfuerzos de un gran número de investigadores lleven pronto a una mejor comprensión de los mecanismos que controlan la nucleación y el crecimiento cristalino de estos materiales, facilitando así un mayor control sobre su síntesis.

En otros campos de utilidad práctica el avance puede ser más rápido. Notablemente, cabe destacar el uso de zeolitas que incluyen sistemas orgánicos conjugados como sensores. Las propiedades ópticas (y también las eléctricas) de estos materiales son muy sensibles a la presencia de agentes oxidantes o reductores, y en general de moléculas que puedan alterar los estados electrónicos del sistema conjugado, tales como CO, NH_3 , NO, SO_2 y otras. Esta

como CO, NH₃, NO, SO₂ y otras. Esta sensibilidad permite el diseño de sensores químicos específicos, lo que constituye un campo en fase de rápido desarrollo.

4.4. Aplicaciones en biología y medicina

Los sólidos microporosos periódicos pueden actuar como materiales encapsulantes de agentes con actividad biológica, que son luego liberados de forma controlada; el control sobre la velocidad de liberación puede ejercerse seleccionando convenientemente la topología y tamaño de los poros, así como la composición del sólido, que determina la fortaleza de las interacciones entre él y las especies encapsuladas. En los casos en que el agente activo sea una especie iónica debe ser posible, asimismo, actuar (mediante conveniente selección del sólido poroso) sobre la velocidad de cambio iónico.

Estas consideraciones abren perspectivas en usos domésticos, agricultura y medicina. Así, el encapsulado de insecticidas debe permitir su lenta evaporación, lo que ayudaría a mantener una concentración adecuada en ambientes domésticos. En agricultura intensiva resulta conveniente disponer de sistemas que faciliten la liberación lenta de plaguicidas (v.g. herbicidas e insecticidas) al medio de cultivo. Diversos filosilicatos y polímeros orgánicos están siendo investigados en este contexto (101-103); las zeolitas y otros

materiales porosos representan una importante alternativa que debe ser estudiada. Nótese que es posible incorporar diversos plaguicidas en estos materiales; como ejemplo se ilustra en la Figura 7 una molécula de atrazina (un conocido herbicida) encapsulada en una zeolita tipo faujasita. Por su capacidad de facilitar la liberación lenta de agentes biológicamente activos, las zeolitas pueden encontrar también usos específicos en quimioterapia.

Otra aplicación médica, que está ya en fase de desarrollo (104,105), es el uso de materiales porosos convenientemente modificados como agentes de contraste en el diagnóstico mediante resonancia magnética nuclear. Diversas zeolitas que incorporan gadolinio en su estructura cumplen esta función, así como otras que incorporan hierro, o materiales porosos que retienen complejos de elementos de transición.

5. EPÍLOGO

Los sólidos porosos periódicos reúnen un conjunto de propiedades de indudable interés práctico. La regularidad de su estructura porosa, la gran variedad de composición química (en gran medida controlable a voluntad) y la posibilidad de modular ambos parámetros en función de requerimientos específicos confiere a estos materiales una gran versatilidad. Además de las aplicaciones (que podemos llamar clásicas) como adsorbentes, agentes de separación, cambiadores iónicos y catalizadores, es-

tos sólidos porosos presentan potencial uso en muy diversos campos, que están comenzado a ser explorados. Hemos ilustrado, con cierto detalle, algunos de ellos; otros han sido indicados en la Tabla 1. El abanico de posibilidades puede ser todavía más amplio, y no faltarán lectores cuya imaginación y creatividad les lleve a considerarlas. A éstos, y a quienes simplemente apetezca una mayor información, les recomendamos las referencias 11, 20, 23, 25, 106 y 107, que tratan el tema de este artículo de un modo genérico. El resto de las citas que se dan en la bibliografía son de carácter más específico, en el contexto en el que aparecen mencionadas.

En vista de las expectativas despertadas, cabe esperar que la ciencia y tecnología de los materiales porosos periódicos cobre creciente impulso en un futuro inmediato. Se debe recordar, no obstante, que para su desarrollo resulta fundamental tener un mejor conocimiento y control sobre los correspondientes procesos de síntesis química. Las zeolitas y materiales afines son estructuras metaestables en el sentido termodinámico, por lo que las características específicas del material obtenido dependen críticamente de un conjunto de parámetros cinéticos cuyo estudio sistemático requiere todavía una generosa dedicación.



Gratitud. Los autores agradecen a la Dra. Silvia Bordiga (Universidad de Turín) su ayuda

BIBLIOGRAFIA

- Francis R.J., O'Hare D., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1998) 3133.
- Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.
- Barrer R.M., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, 1978.
- Barrer R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, New York, 1982.
- Flanigen, E.M., Lok B.M., Patton R.L., Wilson S.T., New Developments in Zeolite Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- Szostak R., Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- Lourenço J.P., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F., Rocha J., Onida B., Garrone E., Gabelica Z., Zeolites 18 (1997) 398.
- Stucky G.D., Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3 (1998) 11.
- Johnson G.M., Tripathi A., Parise J.B., Chem. Mater. 11 (1999) 10.
- Cascales C., Gutiérrez-Puebla E., Iglesias M., Monge M.A., Ruíz-Valero C., Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2436.
- Cheetham A. K., Férey G., Loiseau T., Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 3268.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Nature 359 (1992) 710.

BIBLIOGRAFIA

- 13.- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Lenowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- 14.- Chu C.T.W., Chang C.D., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1569.
- 15.- Borade R.B., *Zeolites* 7 (1987) 398.
- 16.- Otero Areán, C., Turmes Palomino, G., Geobaldo F., Zecchina A., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6678.
- 17.- Dzwigaj S., Peltre M.J., Massiani P., Davidson A., Che M., Sen T., Sivasanker S., *Chem. Commun.* (1998) 87.
- 18.- Johnson G.M., Lee Y., Tripathi A., Parise J.B., *Microporous Mesoporous Mater.* 31 (1999) 195.
- 19.- Xiong G., Li C., Li H., Xin Q., Feng Z., *Chem. Commun.* (2000) 677.
- 20.- Ozin G.A., Kuperman A., Stein A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 359.
- 21.- Stucky G.D., MacDougall J.E., *Science* 247 (1990) 669.
- 22.- Ozin G.A., *Adv. Mater.* 4 (1992) 612.
- 23.- Stucky G.D., *Progr. Inorg. Chem.* 40 (1992) 99.
- 24.- Ozin G.A., Özkaz S., *Chem. Mater.* 4 (1992) 551.
- 25.- Otero Areán C., *Rev. Cièn. IEB* 15 (1994) 9.
- 26.- Brémard C., Bougeard D., *Adv. Mater.* 7 (1995) 10.
- 27.- Zecchina A., Otero Areán C., *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 187.
- 28.- Otero Areán C., Tsyganenko A.A., Escalona Platero E., Garrone E., Zecchina A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3161.
- 29.- Zecchina A., Bordiga S., Spoto G., Scarano D., Petrini G., Leofanti G., Padovan M., Otero Areán C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 2959.
- 30.- Meier W.M., Olson D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, London, 1992.
- 31.- Danumah C., Zaidi S.M.J., Xu G., Voyer N., Giasson S., Kaliaguine S., *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 21.
- 32.- Antonietti M., Berton B., Göltner C., Hentze H.P., *Adv. Mater.* 10 (1998) 154.
- 33.- Melde B.J., Holland B.T., Blandford C.F., Stein A., *Chem. Mater.* 11 (1999) 9611.
- 34.- Yoshina-Ishii C., Asefa T., Coombs N., MacLachlan M.J., Ozin G.A., *Chem. Commun.* (1999) 2539.
- 35.- Liu J., Feng X., Fryxell G.E., Wang L.Q., Kim A.Y., Gong M., *Adv. Mater.* 10 (1998) 161.
- 36.- Dai S., Shin Y., Ju Y., Burleigh M.C., Lin J.S., Barnes C.E., Xue Z., *Adv. Mater.* 11 (1999) 1226.
- 37.- Asefa T., MacLachlan M.J., Coombs N., Ozin G.A., *Nature* 402 (1999) 867.
- 38.- Hall S.R., Fowler C.E., Lebeau B., Mann S., *Chem. Commun.* (1999) 201.
- 39.- Johnson S.A., Brigham E.S., Ollivier P.J., Mallouk T.E., *Chem. Mater.* 9 (1997) 2448.
- 40.- Koegler J.H., Zantbergen H.W., Nieuwenhuizen J.L.N., Jansen M.S., Jansen J.C., Van Bekkum H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 307.
- 41.- Koresh J.E., Soffer A., *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) 723.
- 42.- Noack M., Kölsch P., Caro J., Schneider M., Toussaint P., Sieber I., *Microporous Mesoporous Mater.* 35 (2000) 253.
- 43.- Dev Naylor T., *Proc. Intern. Congress on Membranes and Membr. Processes*, Yokohama, Japan (1996) 778.
- 44.- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Dordrecht, 1998.
- 45.- Van Bekkum H., Geus E.R., Kouwenhoven H.W., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 509.
- 46.- Wu S.Q., Bouchard C., Kaliaguine S., *Proc. 8th North American Membr. Soc. Congr.*, Ottawa, Canada (1996) 145.
- 47.- Casanave D., Peureux J., Giroir-Fendler A., Sanchez J., Loutaty R., Dalmon J.A., *Proc. 1st Intern. World Conf. Membranes*, Lyon, France (1994) 10.
- 48.- Armor J.N., *J. Membr. Sci.* 147 (1998) 217.
- 49.- Koryta J., *Ions Electrodes and Membranes*, John Wiley, Chichester, 1982.
- 50.- Rolison D.R., *Chem. Rev.* 90 (1990) 867.
- 51.- Bein T., *Chem. Mater.* 8 (1996) 1636.
- 52.- Tavoraro A., Drioli E., *Adv. Mater.* 11 (1999) 975.
- 53.- Sano T., Kiyozumi Y., Mizukami F., Takaya H., Mouri T., Watanabe M., *Zeolites* 12 (1992) 131.
- 54.- Yamazaki S., Tsutsumi K., *Adsorption* 3 (1997) 165.
- 55.- Yamazaki S., Tsutsumi K., *Microporous Mater.* 5 (1995) 245.
- 56.- Tantekin-Ersolmaz S.B., Senorkyan L., Atalay C., Erdem-Senatalar S.B., *Proc. Intern. Congress on Membranes and Membr. Processes*, Yokohama, Japan (1996) 342.
- 57.- Van de Graaf J.M., Kaptejn F., Moulijn J.A., *J. Membr. Sci.* 144 (1998) 87.
- 58.- Wu S.Q., Bouchard C., Kaliaguine S., *Intern. Conf. Catal. Membr. Reactors*, Copenhagen, 1998.
- 59.- Ban T., Ohwaki T., Ohya Y., Takahashi Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3324.

BIBLIOGRAFIA

- 60.- Kulak A., Lee Y.J., Park Y.S., Yoon K.B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 950.
- 61.- Píera E., Coronas J., Menéndez M., Santamaría J., *Chem. Commun.* (1999) 1309.
- 62.- Halperin W.P., *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 533.
- 63.- Wang Y., Herron N., Mahler W., Suna A., *J. Opt. Soc. Am.* 6 (1989) 808.
- 64.- Brus L., *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555.
- 65.- Steigerwald M.L., Brus L.E., *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 183.
- 66.- Wang Y., Herron N., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 525.
- 67.- He J., Ba Y., Ratcliffe C.I., Ripmester J.A., Klug D.D., Tse J.S., Preston K.F., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10697.
- 68.- Anderson P.A., Singer R.J., Edwards P.P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1991) 914.
- 69.- Anderson P.A., Barr D., Edwards P.P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (1991) 1501.
- 70.- Xu B., Kevan L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2843.
- 71.- Song S.H., Kim Y., Seff K., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9919.
- 72.- Sun T., Seff K., Heo N.H., Petranovskii V.P., *Science* 259 (1993) 495.
- 73.- Edwards P.P., Anderson P.A., Thomas J.M., *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 23.
- 74.- Sachtler W.M.H., *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 383.
- 75.- MacLachlan M.J., Ginzburg M., Coombs N., Raju N.P., Greedan J.E., Ozin G. A., Manners I., *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3878.
- 76.- Henglein A., *Chem. Rev.* 89 (1989) 1861.
- 77.- Bogomolov V.N., Kholodkevich S.V., Romanov S.G., Agroskin L.S., *Solid State Commun.* 47 (1983) 181.
- 78.- Parise J.B., MacDougall J.E., Herron N., Farlee R., Sleight A.W., Wang Y., Bein T., Moller K., Moroney L.M., *Inorg. Chem.* 27 (1988) 221.
- 79.- Moller K., Bein T., *Chem. Mater.* 10 (1998) 2950.
- 80.- Gutiérrez-Juárez G., Zelaya-Angel O., Alvarado-Gil J.J., Vargas H., Pastore H. de O., Barone J.S., Hernández-Vélez M., Baños L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2651.
- 81.- Agger J.R., Anderson M.W., Pemble M.E., Terasaki O., Nozue Y., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3345.
- 82.- Srdanov V.I., Alxneit I., Stucky G.D., Reaves C.M., DenBaars S.P., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3341.
- 83.- Brühwiler D., Seifert R., Calzaferri G., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6397.
- 84.- Anderson M.W., Terasaki O., Ohsuna T., O'Malley P.J., Philippou A., MacKay S.P., Ferreira A., Rocha J., Lidin S., *Philos. Mag. B* 71 (1995) 813.
- 85.- Borello E., Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Otero Areán C., *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2319.
- 86.- Chien J.C.W., *Polyacetylene Chemistry Physics and Materials Science*, Academic Press, New York, 1984.
- 87.- Prasad P.N., Williams D.J., *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- 88.- Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- 89.- Ashwell G.J., *Molecular Electronics*, John Wiley, New York, 1992.
- 90.- Garnier F., *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 209.
- 91.- Roncali J., *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 147.
- 92.- Pereira C., Kokotailo G.T., Gorte R.J., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 705.
- 93.- Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Scarano D., Carnelli L., Zecchina A., Otero Areán C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1843.
- 94.- Enzel P., Bein T., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6270.
- 95.- Wu C.G., Bein T., *Science* 264 (1994) 1757.
- 96.- Bein T., Enzel P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 1692.
- 97.- García C.L., Lercher J.A., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2669.
- 98.- Ramamurthy V., Caspar J., Corbin D.R., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 594.
- 99.- Caspar J., Ramamurthy V., Corbin D.R., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 600.
- 100.- Geobaldo F., Turnes Palomino G., Bordiga S., Zecchina A., Otero Areán C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 561.
- 101.- González-Pradas E., Fernández-Pérez M., Villafranca-Sánchez M., Martínez-López F., Flores-Céspedes F., *Pesticide Sci.* 55 (1999) 546.
- 102.- Fernández-Pérez M., González-Pradas E., Villafranca-Sánchez M., Flores-Céspedes F., Ureña-Amate M.D., *J. Environ. Qual.* 29 (2000) 304.
- 103.- Fernández-Pérez M., Villafranca-Sánchez M., González-Pradas E., Martínez-López F., Flores-Céspedes F., *J. Agr. Food Chem.* 48 (2000) 938.
- 104.- Bresinka I., Balkus K.J., Kowalak S., 206th National Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, 1993.
- 105.- Balkus K.J., U.S. Patent N° 5,277,896 (1994)
- 106.- Otero Areán C., *Comments Inorg. Chem.*, en imprenta.
- 107.- Ma Y., Tong W., Zhou H., Suib S.L., *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 243.