

Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados: Experiencia del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos

ANTECEDENTES

El grupo de Ingeniería Química y Ambiental desarrolla desde hace algún tiempo una importante línea de investigación en la preparación de materiales mesoestructurados con propiedades avanzadas, así como el estudio y desarrollo de aplicaciones potenciales de los mismos tanto en procesos químicos como en el control y remediación de la contaminación ambiental.

Los materiales mesoestructurados representan una nueva generación de sólidos porosos, cuya síntesis y caracterización inicial se llevaron a cabo en 1992 por investigadores de la compañía Mobil Oil ¹. Esta familia de materiales, genéricamente denominados M41S se caracterizan por poseer tamaños de poro uniforme en el intervalo de los mesoporos con una distribución espacial regular, con la posibilidad de variar y controlar entre 2 y 10 nm su tamaño a través de



Guillermo Calleja



Rafael van Grieken



Juan Antonio Melero

Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología
Universidad Rey Juan Carlos
C/Tulipán s/n 28933 Móstoles. Madrid

las diferentes variables de síntesis. Asimismo, los materiales mesoestructurados presentan una elevada superficie específica y volumen de poros, lo que les confiere propiedades de gran interés con vistas a su utilización como catalizadores, adsorbentes y soportes. Aunque inicialmente los materiales mesoestructurados se prepararon en forma de silicatos o aluminosilicatos, con posterioridad se ha conseguido la síntesis de sólidos porosos con ese tipo de estructura y una amplia variedad de composiciones químicas. Por otro lado, desde su descubrimiento, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que han originado una amplia variedad de estructuras (HMS, MSU,...). En este sentido cabe destacar los resultados obtenidos

recientemente por el grupo del profesor Stucky en la Universidad de California en Santa Barbara, los cuales han permitido incrementar la estabilidad de este tipo de materiales así como ampliar su tamaño de poro hasta 30 nm con la síntesis del material mesoestructurado

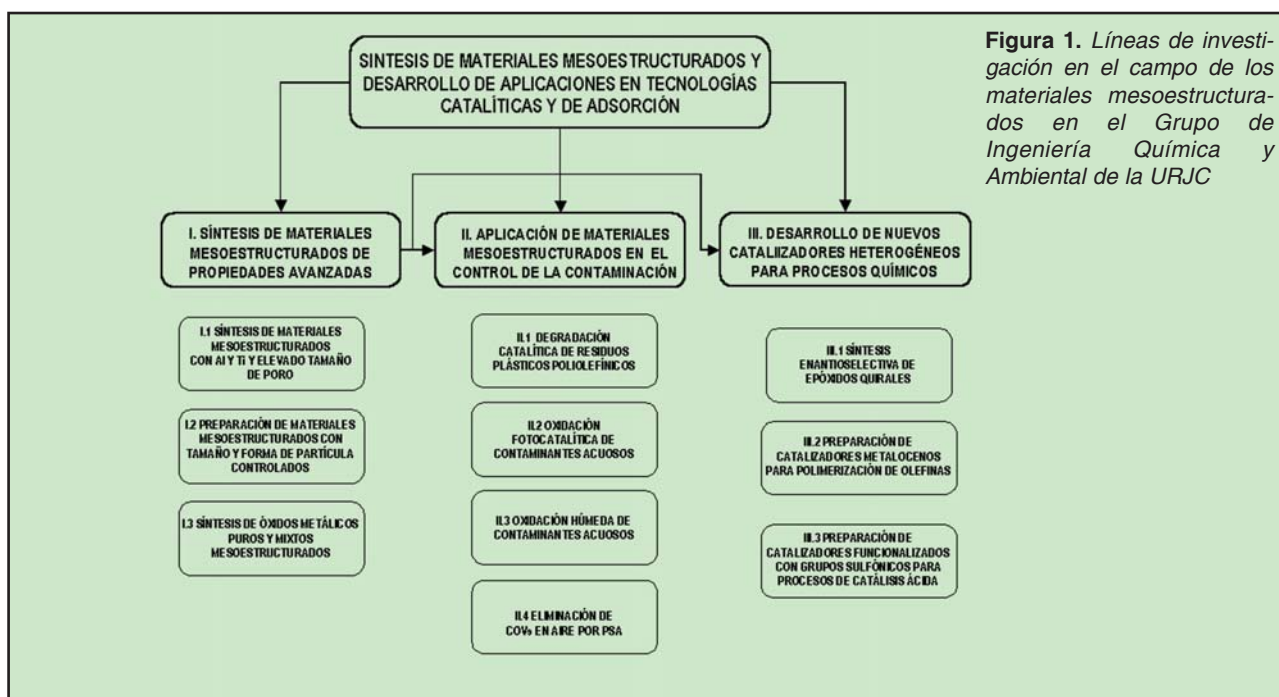


Figura 1. Líneas de investigación en el campo de los materiales mesoestructurados en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la URJC

denominado SBA-15 ².

Uno de los factores clave en la síntesis de materiales mesoestructurados es la presencia de moléculas surfactantes durante la preparación de los mismos, que dan lugar a la formación de estructuras micelares, siendo responsables de la unión y polimerización de las estructuras inorgánicas alrededor de dichas micelas. La posterior eliminación del surfactante por calcinación o extracción con disolventes provoca la aparición de mesoporos uniformes en el material. Durante la última década el número de grupos de investigación que desarrollan líneas de trabajo sobre materiales mesoestructurados, así como el número de artículos científicos publicados en relación con este tipo de materiales, ha crecido exponencialmente. Cada año se descubren nuevos materiales de mesoporosidad uniforme, observándose también un incremento significativo en el desarrollo de nuevas aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, soportes, medios de encapsulamiento de polímeros y enzimas, films mesoporosos, etc.

El trabajo de investigación que desarrolla el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, se encuentra directamente relacionado con las propiedades catalíticas y adsorbentes de los materiales mesoestructurados. Tal y como se recoge en la **Figura 1**, el trabajo de investigación contempla tres líneas de actuación claramente interrelacionadas:

- i) Síntesis de materiales mesoestructurados con propiedades avanzadas.
- ii) Aplicación de los materiales mesoestructurados en procesos de control de la contaminación ambiental.
- iii) Desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos para su aplicación en procesos químicos de interés industrial.

A continuación se describen los logros científicos alcanzados en cada una de las líneas y sublíneas de la investigación desarrollada en estos últimos años en el grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

I. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CON PROPIEDADES AVANZADAS.

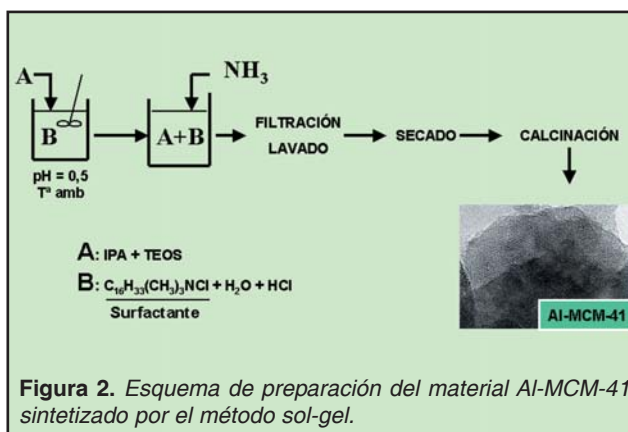
I.1. Materiales silíceos mesoestructurados con tamaños de poro entre 1.5-7 nm funcionalizados con titanio y aluminio.

Una importante aportación de nuestro grupo de investigación en el campo de la preparación de estos materiales mesoestructurados ha sido el desarrollo de un método de síntesis de materiales tipo MCM-41 mediante un procedimiento sol-gel que transcurre a temperatura ambiente utilizando cetiltrimetilamonio como surfactante ³. La síntesis tiene lugar en pocas horas y esta basada en la hidrólisis ácida del precursor de sílice (tetraetilortosilicato, TEOS) seguido de una etapa de

condensación básica por adición de amoníaco. Este método ha permitido obtener materiales ordenados con áreas superficiales en torno a 1000 m²/g y tamaños de poro en el intervalo 2-3 nm.

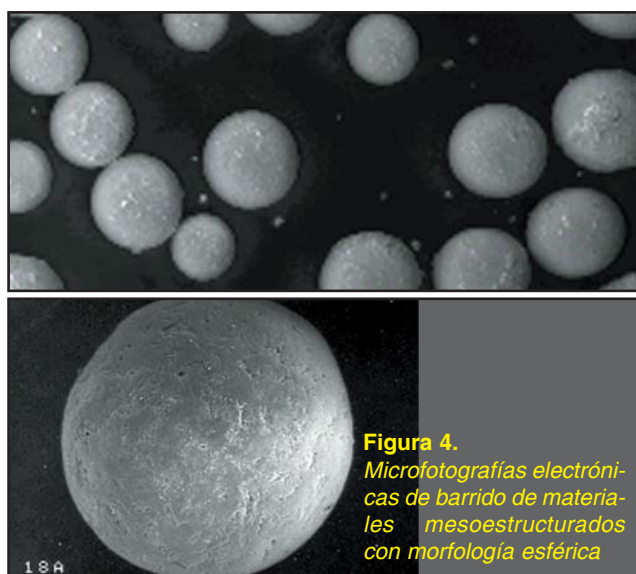
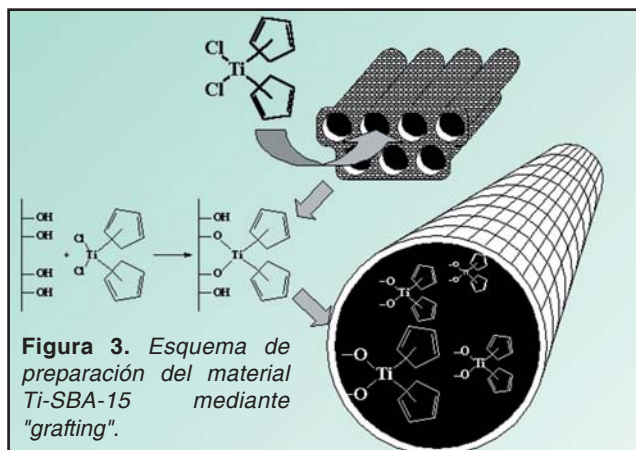
· Incorporación de función ácida

Un aspecto importante de los materiales mesoestructurados es la posibilidad de incorporación de heteroátomos lo que incrementa notablemente sus potenciales aplicaciones. La matriz silícea proporciona estabilidad térmica, mecánica y estructural, mientras que los heteroátomos constituyen por si mismos, o son precursores, de las especies catalíticamente activas. La incorporación de aluminio adoptando coordinación tetraédrica en la matriz silícea confiere a estos materiales propiedades catalíticas en procesos de catálisis ácida (Al-MCM-41¹, Al-MCM-48, Al-SBA-15⁴). Nuestro grupo de investigación ha preparado materiales tipo Al-MCM-41 utilizando el método sol-gel previamente descrito (**Figura 2**). Estos materiales incorporan mayoritariamente las especies de Al en un entorno tetraédrico como demuestran los resultados de RMN de ²⁷Al. Un importante logro en este campo fue la preparación de materiales Al-MCM-41 con tamaños de poro en el intervalo de la microporosidad (1.0-2.5 nm) lo que supone un importante avance en comparación con el método convencional de síntesis donde los tamaños de poro mínimo descritos en bibliografía se sitúan en torno a 3.0 nm. Asimismo, con el objeto de aumentar el tamaño de poro y la estabilidad hidrotérmica respecto del material Al-MCM-41 se ha abordado la síntesis del material Al-SBA-15. Para su síntesis se ha adaptado el método sol-gel descrito en el punto anterior utilizando copolímeros de óxido de etileno y propileno como surfactantes. Los materiales obtenidos muestran un elevado orden mesoscópico con tamaños de poro entre 4.0 y 7.0 nm y áreas superficiales entre 500-600 m²/g y un alto contenido en aluminio, lo que contrasta con la dificultad de incorporación de aluminio en los métodos de síntesis descritos en la bibliografía. Mediante la adición de diferentes aditivos orgánicos al medio de síntesis se han conseguido materiales con tamaños de poro de hasta 20 nm y áreas superficiales en torno a 670 m²/g.



· Incorporación de función redox

Los tamices redox obtenidos por sustitución isomórfica de átomos de silicio por Ti en zeolitas han sido estudiados ampliamente en los últimos años, en particular el tamiz molecular denominado TS-1 (estructura cristalina MFI; 1983) ⁵. Siguiendo el éxito obtenido en la aplicación industrial de este material zeolítico en procesos de oxidación parcial, se han contabilizado numerosas investigaciones con objeto de incorporar Ti mediante síntesis hidrotérmica en diferentes tamices moleculares (Ti-beta⁶, Ti-MOR⁷, Al-TS-1⁸,...). Sin embargo los materiales zeolíticos presentan como limitación su pequeño tamaño de poro lo que les hace inactivos en la oxidación de sustratos de elevado tamaño. Una solución propuesta para evitar esta restricción ha sido la incorporación de Ti en materiales mesoestructurados mediante cristalización hidrotérmica (Ti-MCM-41⁹, Ti-HMS¹⁰ y Ti-MSU¹¹). No obstante los resultados catalíticos han demostrado que estos materiales presentan una menor actividad que los materiales zeolíticos en igualdad de contenido de titanio, probablemente debido a que un porcentaje importante de los centros de Ti se encuentran ocluidos en las paredes amorfas de estos materiales y son por tanto inaccesibles. Con el objeto de aumentar la accesibilidad de los centros de titanio se han propuesto nuevas estrategias de síntesis, entre las



que destaca el anclaje de especies de titanio mediante reacciones de siliación entre los grupos hidroxilos superficiales y los correspondientes precursores inorgánicos u organometálicos. Este método denominado "grafting" ha mostrado interesantes ventajas en lo que respecta a la mayor accesibilidad de los centros de titanio.

En nuestro grupo de investigación se han venido realizando estudios de la incorporación del Ti en el material SBA-15 mediante "grafting" utilizando como precursor el dicloruro de titanoceno (Cp_2TiCl_2 ; **Figura 3**)¹². Este precursor presenta mayor estabilidad que los precursores convencionales TiCl_4 y $\text{Ti}(\text{OR})_4$. Se han obtenido materiales con poros de tamaño uniforme (7.0-7.5 nm), elevadas áreas específicas (500-600 m^2/g) y actividad catalítica en reacciones de epoxidación.

Sin embargo un importante campo de investigación es la síntesis directa del material Ti-SBA-15 que hasta el momento ha resultado imposible por el elevado pH en el que transcurre su síntesis y que limita la incorporación de titanio. En este último año, se ha conseguido la síntesis de este material mediante síntesis directa controlando la hidrólisis de las especies de titanio utilizando dicloruro de titanoceno como precursor y modificando el pH durante el envejecimiento. De esta forma se han obtenido materiales con elevados contenidos de titanio (3.0% en peso), y elevado ordenamiento mesoscópico. La caracterización de estos materiales por espectroscopia UV-VIS indica la ausencia de fases de TiO_2 , lo que confirma que la práctica totalidad del titanio se encuentra incorporado de forma individual en la matriz silícea.

1.2. Preparación de partículas de sílice mesoestructurada con geometría esférica y tamaños en el intervalo de 20-500 μm .

Los materiales silíceos obtenidos por el método original de síntesis de MCM-41 de Beck y colaboradores¹, consisten en agregados y aglomerados de pequeñas partículas, con una amplia distribución de tamaños y una morfología poco definida. Sin embargo, para muchas aplicaciones como catálisis, óptica, cromatografía, etc., son necesarias morfologías concretas: films, fibras, esferas y monolitos.

De forma tradicional, las esferas de sílice han sido sintetizadas mediante un secado en "spray", proceso que consiste en la utilización de un atomizador para la formación de pequeñas gotas, al mismo tiempo que se calientan para conseguir la evaporación del disolvente, obteniéndose un material silíceo esférico seco de forma casi instantánea. El tamaño de partícula puede controlarse variando el tamaño de las gotas formadas. Más recientemente¹³, se ha demostrado que mediante el empleo de emulsiones químicas bifásicas, es posible llevar a cabo de forma simultánea un control morfológico, a nivel macroscópico y microscópico, de la estruc-

tura de las sílices mesoporosas y de óxidos de otros metales. El tamaño y forma final de las partículas del material viene fundamentalmente marcado por aspectos fluidodinámicos de las soluciones bifásicas que se utilizan en la preparación de este tipo de sólidos. Basándonos en este método, se ha investigado la influencia que las principales variables de síntesis de estos materiales tienen sobre su morfología, tamaño de partícula y propiedades estructurales. El método aplicado ha requerido el uso de un disolvente (agua), una fuente de sílice (tetrabutil silano), un surfactante como agente promotor de la estructura porosa, y un medio básico que actúa como catalizador de la reacción de síntesis de la sílice polimérica. Se ha encontrado que debido al alto contenido de material orgánico y al gran tamaño de las partículas de las muestras sintetizadas, es necesario emplear un tratamiento de calcinación suave para la eliminación del surfactante. De esta forma se impide la formación de puntos calientes en el interior de las partículas esféricas de sílice, evitándose que la estructura porosa colapse.

Se ha observado que la velocidad de agitación de la emulsión es una de las principales variables que controlan el tamaño y morfología de las partículas de los materiales sintetizados. La variación de este parámetro permite preparar esferas de sílice mesoporosa con una estrecha distribución de tamaños de partícula en el intervalo 200-700 μm (Figura 4). Estas muestras presentan después de la calcinación superficies específicas superiores a 1000 m^2/g y poros de tamaño uniforme alrededor de 3.0 nm. Asimismo, del estudio del efecto que ejerce la composición del medio de síntesis, se ha concluido que las partículas esféricas de sílice sólo pueden prepararse en un estrecho rango de relaciones molares entre reactivos. El empleo de amoníaco como agente básico durante la síntesis, aunque da lugar a materiales con menor esfericidad, permite disminuir el tamaño de partícula hasta valores próximos a 150 μm .

Con el fin de obtener partículas esféricas con diámetros medios de poro superiores a 3.0 nm se estudió la adición en el medio de síntesis diferentes reactivos tales como n-butanol, n-decano y mesitileno. Se ha observado que en general se pierde esfericidad, aumenta el tamaño de partícula y no se aprecia variación significativa en el diámetro de poro. En este mismo sentido se realizaron síntesis empleando diferentes tipos de surfactante, principalmente se han ensayado sales de trimetilalquilamonio, cloruro y bromuro, con diferentes longitudes de cadena hidrocarbonada, aminas de cadena larga y surfactantes del tipo copolímero de bloque. No se ha observado una variación sustancial en el tamaño medio de poro al aumentar la longitud de cadena del surfactante de 16 a 18 átomos de carbono, mientras que el uso de aminas impide la formación de esferas de sílice. Sin embargo, la utilización conjunta de aminas y sales de trialquilaluminio simultáneamente en proporciones adecuadas ha permitido obtener partículas esféricas de sílice con un diámetro medio de poro alrededor de 5.0 nm.

1.3. Preparación y caracterización de óxidos metálicos mesoestructurados y óxidos metálicos mixtos.

Otra de las líneas de investigación ha sido el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y TiO_2 mesoestructurados, materiales que pueden ser aplicados posteriormente como catalizadores en la degradación, mediante oxidación fotocatalítica, de compuestos cianurados y organoclorados en aguas contaminadas.

Los primeros intentos de preparación de materiales de TiO_2 mesoestructurado publicados en la bibliografía se basaban en el empleo de surfactantes iónicos como agentes directores de la estructura. De este modo, se obtuvieron altos grado de ordenamiento y uniformidad estructural pero la calcinación posterior, a la que deben ser sometidos para eliminar el surfactante, provocaba el colapso de la estructura mesoporosa. Como ruta alternativa se propuso el empleo de surfactantes no iónicos¹⁴, ya que es posible extraerlos mediante procedimientos más suaves que permiten la conservación de la mesoestructura. Este hecho se debe fundamentalmente a que las interacciones surfactante- TiO_2 implicadas son más débiles.

Una aportación de nuestro grupo de investigación ha sido el desarrollo de un método de síntesis de TiO_2 mesoporoso empleando un método sol-gel en presencia de un copolímero de bloque no iónico (Pluronic P-123) como agente surfactante y alcóxidos de titanio como precursores de TiO_2 ¹⁵. Inicialmente se determinó que la mayor superficie específica y distribución de tamaño de poro más estrecha se obtienen cuando la síntesis tiene lugar a valores de pH más bajos (HCl 0,8N), con relaciones $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \leq 10$ y empleando isopropóxido de titanio como fuente de TiO_2 e isopropanol o etanol como disolventes. Asimismo, se observó que el surfactante puede eliminarse eficazmente mediante extracción con etanol a reflujo sin alterar la estructura del material. De este modo, se ha obtenido TiO_2 mesoestructurado con superficies específicas en torno a los 500 m^2/g y diámetros de poro entre 2 y 6 nm. Se ha llevado a cabo también un estudio sistemático del efecto de las diferentes variables de síntesis sobre las propiedades del material TiO_2 mesoestructurado así obtenido: relación P-123/Ti., relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$, tipo de disolvente y fuente de Ti.. Entre los resultados obtenidos cabe destacar que, a medida que se incrementa la cantidad de surfactante en el medio de síntesis, se produce un aumento de la superficie BET paralelamente a una disminución de tamaño de poro lo que se atribuye a que, a relaciones P-123 / Ti altas, se hace más acusado el efecto dispersante del surfactante sobre las partículas de TiO_2 que se generan durante la reacción de síntesis. Otra de las variables que influyen notablemente sobre las propiedades del material final es la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$. Cuando este parámetro se incre-

menta en el intervalo 4 a 10, se produce un aumento significativo en el tamaño de poro y en el espesor de pared de los materiales obtenidos. De los diferentes alcóxidos de Ti estudiados, el isopropóxido es el que proporciona el menor tamaño de poro (2,35 nm) mientras que el resto de fuentes de TiO_2 dan lugar a poros en torno a los 3 nm. El tratamiento del isopropóxido de Ti con 2,4-pentanodiona, permite obtener una distribución de tamaño de poro más estrecha (2 nm) que en los casos anteriores, gracias a un mayor control de los procesos de hidrólisis y condensación del medio de síntesis.

Otros objetivos dentro de esta línea de investigación son la preparación de óxidos mixtos de $V_2O_5-TiO_2$ y SiO_2-TiO_2 , con el objeto de otorgar mayor estabilidad térmica a los materiales de TiO_2 así como otras propiedades que permitan mejorar y ampliar sus aplicaciones catalíticas. En relación con la preparación de V_2O_5 y $V_2O_5-TiO_2$ mesoestructurados se está estudiando el efecto de las diferentes fuentes de vanadio ya que este elemento puede adoptar diferentes estados de valencia, lo que cabe pensar afectará a su facilidad de incorporación en la estructura del TiO_2 mesoporoso. En el caso de los óxidos mixtos mesoestructurados SiO_2-TiO_2 , se han preparado muestras con diferentes relaciones Si/Ti encontrándose que, a medida que se aumenta el contenido en SiO_2 , disminuye la superficie específica del material final, pero con isoterma tipo IV muy similares a la de TiO_2 puro. En cambio el material pasa a ser microporoso con un área BET mucho menor, cuando la relación molar Ti/Si es de 50. Un resultado de gran interés es que el proceso de cristalización a alta temperatura se retrasa $100^\circ C$ respecto del TiO_2 puro con la incorporación de un 10% de SiO_2 , lo que pone de manifiesto la mayor estabilidad térmica del óxido mixto.

Se ha preparado, también, TiO_2 soportado en SiO_2 mediante un procedimiento sol-gel basado en la hidrólisis y condensación de isopropóxido de titanio sobre diferentes soportes de sílice: SiO_2 comercial (Crosfield, CS 4187), MCM-41 y SBA-15, siendo estos dos últimos sintetizados en nuestro laboratorio. La calcinación de todos los materiales a $550^\circ C$ produce únicamente anatasa como fase cristalina del TiO_2 estando, además, distribuida uniformemente por todo el soporte.

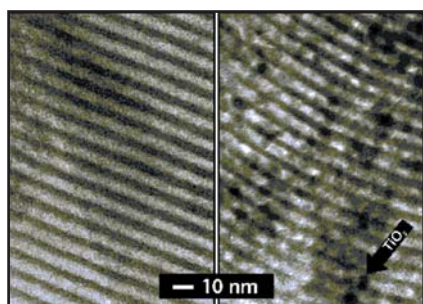


Figura 5. Óxido de titanio soportado sobre el material mesoestructurado SBA-15.

Asimismo, se ha observado que con el material SBA-15 se obtienen tamaños de partícula de anatasa entre 6-10 nm sin apenas alterar la estructura porosa y ordenamiento del soporte (Figura 5). Cabe destacar, por último, que el empleo de soportes de sílice aumenta la velocidad de sedimentación del catalizador, facilitando su recuperación tras su aplicación catalítica.

1.4. Otras líneas de investigación en la preparación de materiales mesoestructurados.

· Funcionalización de sílices mesoestructuradas con grupos sulfónicos.

Los primeros trabajos para la incorporación de funcionalidad ácida estuvieron basados en la síntesis directa de aluminosilicatos mesoporosos (Al-MCM-41, Al-MCM-48, Al-SBA-15) por incorporación de los átomos de aluminio, adoptando coordinación tetraédrica en la matriz silícea. Aunque estos aluminosilicatos han sido utilizados con éxito en diversos campos de la catálisis ácida¹⁶ principalmente craqueo catalítico de fracciones del petróleo y en reacciones de isomerización y oligomerización de olefinas, sin embargo la relativa debilidad de sus centros ácidos hace que su aplicación en Química Fina sea muy limitada. Recientemente, se han sintetizado materiales mesoporosos que incorporan funcionalidad ácida mediante el anclaje de grupos sulfónicos¹⁷, los cuales poseen una considerable acidez tipo Brönsted. Los métodos descritos en la literatura están basados en el siguiente procedimiento (Figura 6).

1. Incorporación a la matriz silícea del precursor del grupo sulfónico: Mercaptopropiltrimetil silano (MPTMS) mediante grafting o síntesis directa.
2. Oxidación del grupo tiol al grupo sulfónico.
3. Acidificación de los centros ácidos formados y lavado para eliminar el ácido.

Este tipo de síntesis presenta una serie de inconvenientes relacionados con la etapa de oxidación puesto que daña las propiedades texturales de los materiales de partida y provoca muchas veces la lixiviación de los grupos tioles, siendo generalmente, la oxidación incompleta. Por último, también resulta limitante para determinadas aplicaciones que el tamaño de poro sea infe-

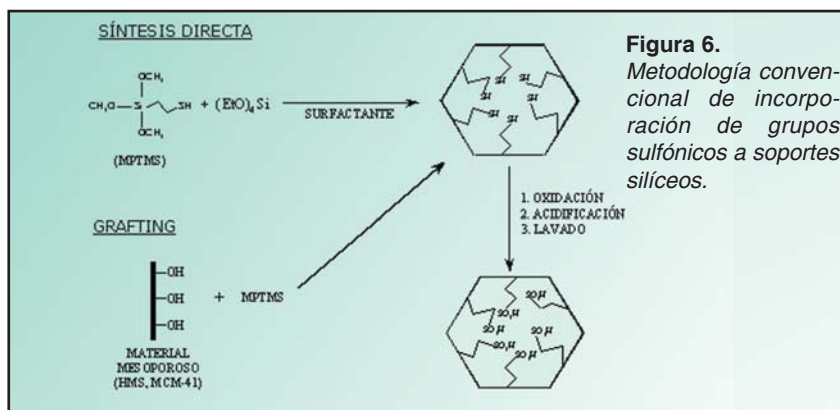


Figura 6. Metodología convencional de incorporación de grupos sulfónicos a soportes silíceos.

rior a 20 Å. Recientemente, una colaboración científica establecida con el grupo de investigación del profesor Stucky en la Universidad de California en Santa Barbara ha permitido desarrollar un método alternativo de síntesis directa de materiales mesoestructurados con presencia de grupos sulfónicos con tamaños de poro superiores a 60 Å y capacidades ácidas hasta de 2 miliequivalentes por gramo de sílice¹⁸. Estos materiales se han sintetizado utilizando un copolímero de óxidos de etileno y propileno (Pluronic 123) como promotor de estructura en medio ácido. La estrategia de síntesis se fundamenta en la condensación conjunta de las especies de silicio y del precursor del grupo sulfónico (MPTMS) en presencia del promotor de estructura y agua oxigenada.

Esta metodología de síntesis permite la incorporación de grupos toiles, su oxidación in-situ a grupos sulfónicos y su intercambio ácido en una sola etapa. Los materiales obtenidos presentan claras ventajas con respecto a los descritos en bibliografía como son: mayor orden mesoscópico, mayor tamaño de poro y elevadas superficies específicas, elevada estabilidad hidrotérmica, total accesibilidad a los centros ácidos, elevada estabilidad térmica de los grupos sulfónicos y una elevada incorporación de grupos orgánicos (Figura 7).

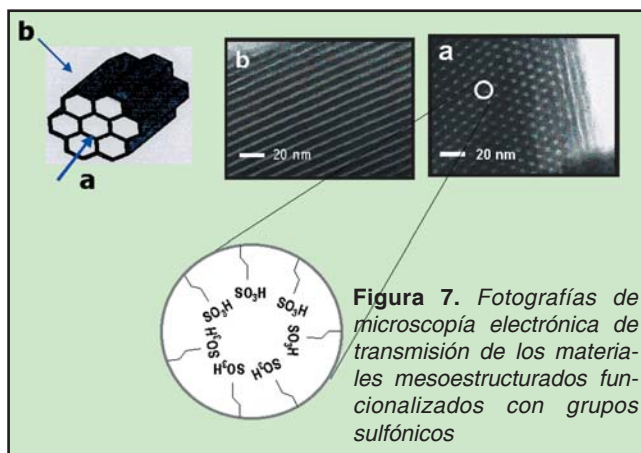


Figura 7. Fotografías de microscopía electrónica de transmisión de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos

Por otro lado, estos materiales mesoestructurados presentan además importantes ventajas con respecto a otros tipos de catalizadores utilizados con frecuencia en catálisis ácida como son las resinas sulfónicas. Esta últimas se caracterizan por poseer bajas superficies específicas y baja estabilidad térmica de los grupos sulfónicos. Una alternativa que se contempla en la actualidad es la de soportar estas resinas sobre materiales mesoporosos con el objeto de aumentar la superficie específica. Sin embargo, la interacción de la fase activa con el soporte es de esperar que sea mucho más débil que la de grupos sulfónicos unidos covalentemente a las paredes del material mesoporoso.

En los procesos de catálisis ácida, tan importante como el número de centros ácidos es su fuerza ácida que determina su actividad o inactividad en la catálisis de las reacciones orgánicas. Por ejemplo, la formación acetales o los procesos de hidrólisis requieren una

fuerza ácida media, mientras que las adiciones electrófilas de alcoholes o agua a olefinas, isomerizaciones, esterificaciones o alquilaciones requieren una mayor fuerza ácida. En la actualidad, se trabaja en la modificación de la fortaleza de los centros ácidos por incorporación de grupos sulfónicos de diferente naturaleza. Mediante la estrategia de síntesis directa descrita anteriormente se han anclado grupos aril-sulfónicos a las paredes del material mesoporoso SBA-15 utilizando como precursor el 2-(4-clorosulfonilfenil) - etiltrimetoxisilano¹⁹ Estudios preliminares demuestran, como era de esperar, que la presencia del anillo aromático aumenta de forma notable la fortaleza ácida del centro generado.

· Síntesis de alúmina mesoestructurada

Además de la sílice, la alúmina es uno de los soportes más utilizados para conseguir una adecuada dispersión de las fases activas de los catalizadores. Por ello, se comprende el enorme interés que conlleva la preparación de materiales de alúmina mesoestructurada con una distribución uniforme de tamaños de poro. Con este objetivo, se ha iniciado el estudio de la síntesis de este tipo de materiales en presencia de surfactantes iónicos y no iónicos. Los materiales obtenidos hasta la fecha presentan superficies específicas superiores a 300 m²/g y tamaños de poro en el intervalo 5-7 nm.

· Síntesis de zeolitas mesoestructuradas

Los materiales mesoestructurados poseen la ventaja respecto de las zeolitas convencionales de poseer tamaños de poro mucho mayores lo que facilita su utilización en aquellos procesos y aplicaciones en los que participen moléculas voluminosas. Sin embargo, las paredes de los poros en los materiales mesoestructurados son amorfas lo que, en comparación con las zeolitas, supone una mayor heterogeneidad de la superficie y una menor actividad intrínseca en procesos catalíti-

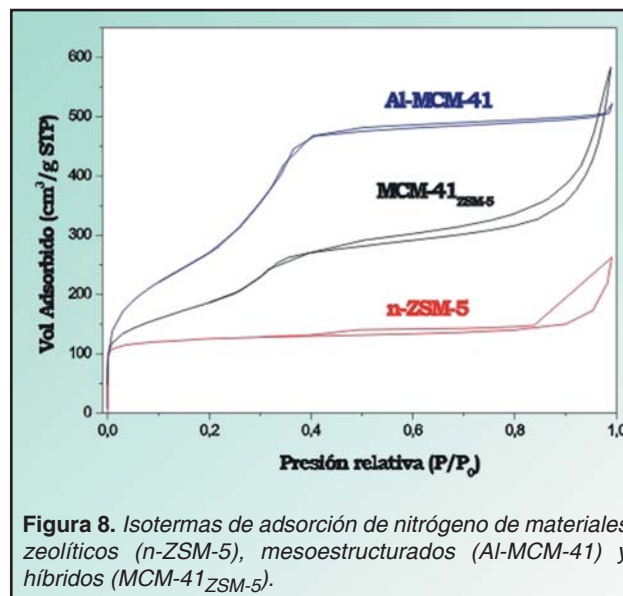


Figura 8. Isothermas de adsorción de nitrógeno de materiales zeolíticos (n-ZSM-5), mesoestructurados (Al-MCM-41) y híbridos (MCM-41/ZSM-5).

cos. Como consecuencia, recientemente ha despertado un gran interés a nivel internacional la posibilidad de obtener materiales mesoestructurados en los que las paredes de los poros posean carácter zeolítico, combinando en un mismo material las ventajas de las zeolitas y de los materiales mesoestructurados. Por ello, se ha abordado una investigación sobre la posible síntesis de zeolita ZSM-5 mesoestructurada. El método utilizado se basa en la incorporación del surfactante responsable de la mesoestructura a un gel de síntesis típico de zeolita ZSM-5 nanocristalina. Los resultados obtenidos inicialmente parecen prometedores, indicando la viabilidad de la síntesis de zeolitas mesoestructuradas (**Figura 8**).

II. APLICACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS EN PROCESOS DE CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN

II.1 Aplicación de materiales mesoestructurados, con diferente contenido de aluminio y tamaño de poro en el craqueo catalítico de plásticos poliolefínicos.

El reciclado químico de residuos plásticos poliolefínicos (PEBD, PEAD y PP) mediante craqueo catalítico para obtener combustibles y/o materia prima química está siendo considerado cada vez más como una vía factible para su adecuada gestión y tratamiento. En trabajos previos utilizando un reactor discontinuo se ha demostrado que los materiales mesoestructurados tipo MCM-41 con propiedades ácidas resultan catalizadores de gran interés para el craqueo y transformación de plásticos poliolefínicos debido a su gran tamaño de poro y elevada superficie específica²⁰. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15 presentan también una elevada actividad catalítica en el craqueo de poliolefinas, determinándose el efecto del tamaño de poro y de la acidez del catalizador.

También se ha procedido a estudiar el craqueo de un residuo plástico real, concretamente un film agrícola residual cuya composición está formada principalmente por PEBD y copolímero EVA degradados por el uso (más los diferentes aditivos incluidos en su composición). Asimismo, se ha estudiado el craqueo catalítico de una mezcla estándar de PEBD + EVA de composición similar a la del film agrícola residual en un reactor discontinuo a $T = 420^{\circ}\text{C}$ indicaron que los materiales mesoestructurados con Al (Al-MCM-41 y Al-SBA-15, Si/Al ~ 30) conducen a conversiones similares o ligeramente superiores al craqueo térmico debido a su rápida desactivación. Los resultados obtenidos con la mezcla estándar fueron similares indicando que la liberación del acetato de vinilo como ácido acético a temperaturas del orden de 350°C daba lugar fácilmente al crecimiento de los compuestos policondensados precursores del coque dentro de los mesoporos del catalizador. También se han llevado a cabo ensayos con residuos plásticos poliolefínicos de origen urbano, observándose

que en este caso los catalizadores basados en materiales mesoestructurados sí que conducen a conversiones de plástico netamente superiores a las de la degradación puramente térmica.

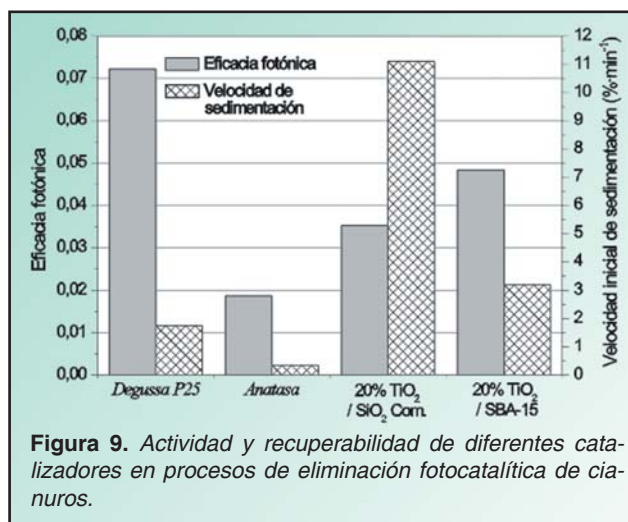
Los ensayos anteriores se han llevado a cabo utilizando un reactor discontinuo en atmósfera inerte. No obstante, con vistas a la aplicación de este tipo de procesos a escala industrial se plantea el problema de la elevada viscosidad de los plásticos lo que dificulta el uso de reactores continuos convencionales (lecho fijo, lecho fluidizado). Una posible solución consiste en su alimentación conjunta con aceites usados pero las cantidades necesarias para conseguir una fluidez aceptable (10% en peso de plástico como máximo) son claramente inferiores a las producidas realmente por el mercado (70% plástico - 30% aceite aproximadamente). Para solucionar esta limitación, se ha procedido a diseñar y construir un reactor extrusor continuo, que permite realizar el craqueo tanto térmico como catalítico de mezclas de plásticos y aceites lubricantes en proporciones variables dentro del intervalo de 40/60 a 70/30 % en peso, respectivamente²². La presencia de cantidades crecientes de aceite aumenta la fluidez dando lugar a mayores producciones (244 g h^{-1} para 40/60). El craqueo térmico a $450/500^{\circ}\text{C}$ de mezclas de PEBD y una base de aceite lubricante con composiciones dentro del citado intervalo condujo a siempre a conversiones elevadas ($> 80\%$) hacia un amplio espectro de hidrocarburos $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$ de escaso valor. Por el contrario, el craqueo catalítico de una mezcla estándar de composición 70/30 de PEBD / aceite lubricante sobre materiales mesoestructurados tipo Al-MCM-41 (relaciones Si/Al 19.0 - 74.9) condujo a un reformado hacia hidrocarburos más valiosos en todos los casos. Los productos mayoritarios fueron hidrocarburos tipo gasolina $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ obteniéndose una selectividad superior al 65% debido a su acidez de tipo medio y a su tamaño de mesoporo ($D_p \sim 2.4 \text{ nm}$). El análisis PIONA indicó que los productos mayoritarios de la gasolina eran olefinas ($> 40\%$) aumentando su contenido con la relación Si/Al, mientras que el porcentaje de aromáticos se situó por debajo del 10% siendo la proporción de benceno inferior al 0.1%.

II.2 Aplicación de materiales basados en TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mesoestructurado para la oxidación fotocatalítica de contaminantes en corrientes.

- Óxido de titanio soportado sobre sílice para la degradación fotocatalítica de compuestos cianurados.

Junto a la utilización de luz ultravioleta eléctrica, otro de los factores que limitan la aplicación industrial de la fotocatalisis es el problema de recuperación del catalizador una vez concluida la reacción fotocatalítica, problema que presentan la mayoría de las muestras de TiO_2 comerciales. Se han publicado algunos trabajos en los que

se intenta de un lado solventar este problema y de otro aumentar la superficie específica del fotocatalizador mediante la preparación de muestras en las que el dióxido de titanio se soporta sobre SiO_2 amorfa²³. Aunque con este método se consigue mejorar la etapa la recuperación del catalizador, no se alcanza sin embargo, un control sobre el tamaño de partícula obtenido. El tamaño de partícula, especialmente si se trabaja con tamaños del orden del nanómetro, es un parámetro que afecta significativamente la eficiencia fotocatalítica, ya que influye sobre los procesos de recombinación de los huecos y electrones fotogenerados en el semiconductor. Una vez producida la separación de carga hueco-electrón, se debe intentar impedir el proceso de su recombinación inmediata, puesto que esto únicamente conduce a una liberación de energía en detrimento de la actividad fotocatalítica del semiconductor. Sobre la base de estas consideraciones previas, se han desarrollado catalizadores en los que el dióxido de titanio se ha soportado sobre diversos materiales silíceos mesoporosos. Utilizando como soporte el material silíceo conocido como SBA-15, se ha conseguido obtener dióxido de titanio de elevada área superficial y tamaño de partícula controlado en torno a los 7 nm (Figura 5). Las muestras preparadas han mostrado su efectividad en la degradación tanto de cianuros libres (Figura 9)²⁴⁻²⁵ como de complejados con hierro²⁴.



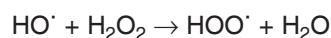
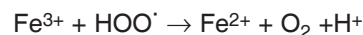
· Oxido de titanio mesoporoso para la degradación fotocatalítica de tricloroetileno.

En cuanto a la aplicación de los materiales desarrollados en nuestros laboratorios en la degradación fotocatalítica de tricloroetileno en agua, en primer lugar se han llevado a cabo una serie de ensayos con el objeto de fijar las condiciones óptimas de reacción. Para ello se ha empleado TiO_2 comercial (Degussa P-25), modificándose las siguientes variables: tiempo de reacción y concentración de TiO_2 y TCE. Como resultado se ha establecido una concentración de TiO_2 de 0,01% y un tiempo de reacción de 2 horas para una concentración de TCE entre 40 y 50 ppm. De los materiales de TiO_2

desarrollados, no se ha detectado actividad para aquellos de naturaleza amorfa. La cristalización a anatasa por calcinación apenas confiere actividad a los materiales. No obstante el tratamiento de extracción del surfactante con mezclas etanol-ácido (HNO_3 o HCl) proporciona TiO_2 cristalino con mayor fotoactividad. Las mayores velocidades de oxidación fotocatalítica de TCE se han observado para los catalizadores extraídos con EtOH/HCl (2%p/p), siendo la degradación incluso superior a la anatasa comercial.

II.3 Oxidación húmeda de contaminantes acuosos

El peróxido de hidrógeno se ha mostrado como uno de los reactivos más interesantes para la degradación de compuestos orgánicos persistentes y poco biodegradables en efluentes industriales, debido al elevado potencial oxidante de los radicales hidroxilo formados por su ruptura homolítica. Por otra parte, se debe mencionar el coste del peróxido de hidrógeno como reactivo, aunque esta limitación puede ser compensada por los reducidos costes de operación y de capital inmovilizado si se compara con otras tecnologías como la ozonización y la oxidación húmeda con aire. Además, es importante destacar que la descomposición del peróxido de hidrógeno genera agua y oxígeno como únicos subproductos finales del proceso de oxidación. La aplicación de peróxido de hidrógeno es una alternativa comercialmente adoptada por algunas plantas de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, con el objeto de promover la generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno y minimizar reacciones secundarias de descomposición hacia agua y oxígeno, se ha recurrido a su activación mediante sistemas catalíticos. La generación catalítica de radicales hidroxilo mediante especies iónicas de hierro (Fe^{II} ó Fe^{III}) a través de los denominados sistemas Fenton es bien conocida:



Actualmente, alguna de las principales limitaciones de estos mecanismos reside en el estrecho intervalo de pH (3-5) en la cual la velocidad de reacción está favorecida así como en la necesidad de la recuperación de los iones metálicos disueltos en el medio de reacción después del tratamiento. Estas desventajas pueden resolverse soportando especies activas de hierro en diferentes matrices. Sin embargo, pocos han sido los trabajos llevados a cabo para evaluar su potencial. Recientemente se han publicado interesantes resultados preliminares sobre la actividad catalítica de materiales zeolíticos con especies de Fe^{26} y arcillas pilareadas²⁷ que contienen especies de Cu o Fe para

la oxidación de soluciones fenólicas. Con el objeto de favorecer la difusión de los compuestos orgánicos se han incorporado iones metálicos (Fe y Mn) en estructuras mesoestructuradas tipo SBA-15²⁸ y se están empezando a utilizar como catalizadores en la degradación de compuestos fenólicos en agua residuales en presencia de peróxido de hidrógeno (**Figura 10**).

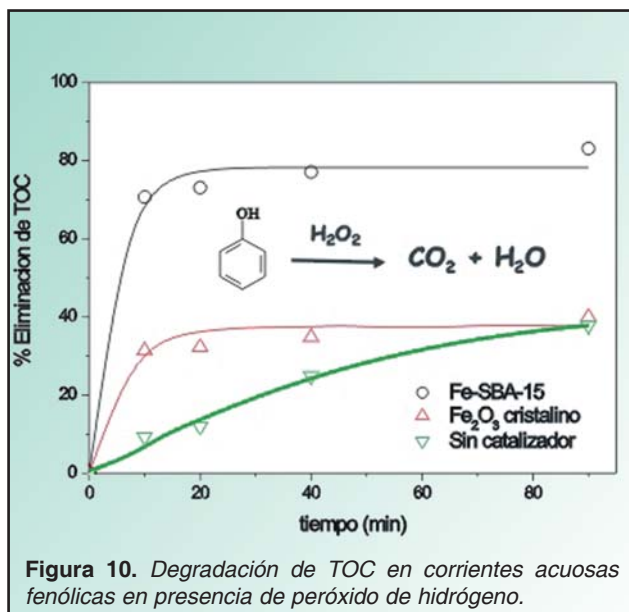


Figura 10. Degradación de TOC en corrientes acuosas fenólicas en presencia de peróxido de hidrógeno.

II.4 Desarrollo de métodos para mejorar las propiedades de los materiales mesoestructurados de base sílicea para la adsorción de COV's.

Se han preparado en el laboratorio diferentes materiales mesoestructurados con base sílicea y se han caracterizado por diferentes técnicas para utilizarse como adsorbentes de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) procedentes de los vapores de la gasolina presentes en la atmósfera. Se pretende conseguir materiales con muy buenas propiedades hidrófobas para conseguir una mayor selectividad durante el proceso de adsorción y evitar la adsorción de vapor de agua de la atmósfera. Para ello, se han utilizado diferentes métodos para preparar materiales MCM-41: síntesis hidrotérmica en autoclaves (MCM-41(ht)), método sol-gel a temperatura ambiente (MCM-41(sg)) y sustitución del surfactante (MCM-41(D)). También se han preparado muestras con aluminio en su estructura (Al-MCM-41(sg)) y otros materiales mesoporosos como SBA-15. La zeolita ZSM-5 y la silicalita han sido sintetizadas y utilizadas en los estudios como referencia. Actualmente, se sigue trabajando en el diseño de materiales mesoporosos, incluyendo su síntesis y modificación estructural, para optimizar su aplicación en los procesos de adsorción de COVs.

Se ha realizado un estudio de adsorción/desorción de todas las muestras sintetizadas para determinar las propiedades de adsorción y su capacidad de regen-

eración por tratamiento térmico con 2 compuestos tipo presentes en los vapores de gasolina, isopentano y tolueno, y vapor de agua en fase gas. La técnica utilizada es la desorción a temperatura programada, que permite calcular la cantidad de adsorbato retenido por el material adsorbente y la temperatura correspondiente al máximo de desorción, lo que aportará información de las interacciones adsorbente-adsorbato para cada uno de los materiales estudiados. Para el caso del tolueno los materiales que se presentan como adsorbentes interesantes son MCM-41 y silicalita, ya que exhiben una gran afinidad por el tolueno y baja afinidad por el vapor de agua. De manera similar, cuando el compuesto a adsorber es el isopentano, los materiales que presentan mejores propiedades adsorbentes son la silicalita, la MCM-41(sg) y MCM-41(ht).

Actualmente se están realizando experimentos de equilibrio y estudios cinéticos de adsorción de mezclas para estudiar las propiedades de los materiales sintetizados y elegir un número reducido que presenten las mejores propiedades adsorbentes. Los materiales seleccionados se estudiarán en el proceso PSA (Pressure Swing Adsorption), proceso cíclico de adsorción-desorción.

III. DESARROLLO DE NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS PARA PROCESOS QUÍMICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL

III.1 Preparación de catalizadores tipo Sharpless y Jacobsen soportados sobre materiales mesoestructurados para su aplicación en reacciones de epoxidación enantioselectiva.

Los complejos quirales tipo Sharpless y tipo Jacobsen (Mn-salen) (**Figura 11**), se utilizan como catalizadores en reacciones de epoxidación enantioselectiva de alcoholes alílicos y de olefinas, respectivamente. La sín-

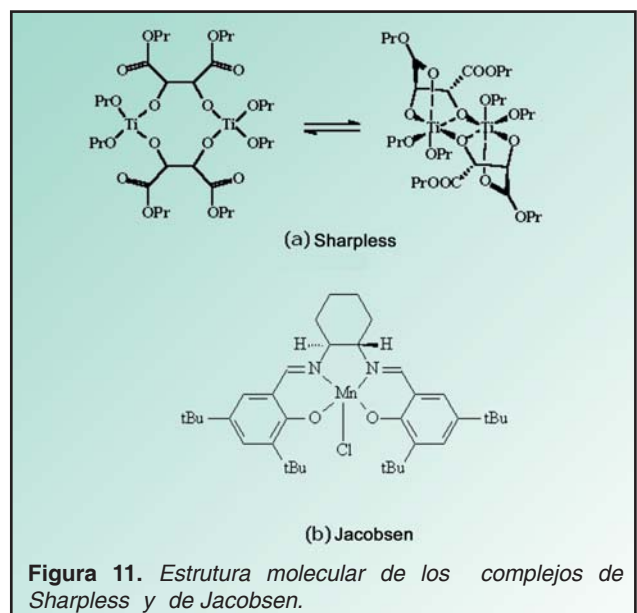


Figura 11. Estructura molecular de los complejos de Sharpless y de Jacobsen.

tesis de los correspondientes epóxidos quirales, es de gran interés en Química Fina, como paso intermedio en la obtención de diversos fármacos y otros productos de alto valor añadido. En el caso del catalizador de Sharpless se combina el Ti como fase activa y un tartrato quiral. Por otro lado, una alternativa de epoxidación enantioselectiva que no requiere la presencia de la función alcohol en posición β con respecto al doble enlace consiste en utilizar catalizadores con el Mn como fase activa y con los llamados ligandos salen como compuestos inductores quirales. La heterogeneización de ambos sistemas catalíticos podría mejorar la aplicación de los mismos en procesos comerciales, así como aumentar sus posibilidades de estabilidad y reutilización en diferentes ciclos de reacción. Los materiales silíceos mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15 podrían ser soportes adecuados para este tipo de catalizadores debido a su alta superficie específica, gran tamaño y volumen de poro y buen ordenamiento y distribución de mesoporos.

Para la heterogeneización del catalizador de Sharpless (titanio-tartrato) se han propuesto varias metodologías con varias rutas sintéticas en cada una de ellas. La primera de las alternativas para la inmovilización del complejo organometálico se basa en el anclaje en superficie de un átomo de titanio para, posteriormente, modificar su entorno químico por formación del complejo con el tartrato quiral. Los materiales sintetizados, tipo MCM-41 y SBA-15, han sido caracterizados y probados en reacciones de epoxidación enantioselectiva. Los resultados de aplicar esta estrategia de heterogeneización no son suficientemente satisfactorios si bien se han detectado diferencias en el comportamiento de los materiales tipo MCM-41 y SBA-15. En este sentido, el sistema anclado en el material mesoestructurado SBA-15 presenta cierta actividad enantioselectiva, mientras que el material MCM-41 es, en este aspecto, totalmente inactivo.

La segunda de las rutas sintéticas que actualmente se encuentra en desarrollo consiste en la inmovilización del complejo organometálico desde el anclaje del tartrato. Para ello, se ha desarrollado un proceso de derivatización del éster metílico del ácido tartárico con aminoalcoholes. Esta modificación química del agente quiral permite introducir un grupo fuertemente reactivo, como es el grupo amino, que posibilita el anclaje en sólidos mesoporosos funcionalizados a través de fragmentos orgánicos inmovilizados de tipo cloruro de alquilo. Actualmente esta alternativa se encuentra en la etapa final de síntesis y caracterización de éstos materiales, por lo que aún no han sido caracterizados mediante reacción química.

En el caso de la heterogeneización del catalizador de Jacobsen, se han propuesto varias vías en función del tipo de enlace entre el complejo y el soporte. En primer lugar, se ha inmovilizado mediante enlace iónico en materiales mesoestructurados con aluminio tipo Al-MCM-41 y Al-SBA-15. Esta inmovilización se ha realizado mediante dos rutas, una de ellas intercambiando

todo el catalizador comercial de forma directa y la otra de forma indirecta mediante intercambio de una sal de manganeso seguido de la incorporación del ligando salen comercial correspondiente. Los resultados que se han obtenido en reacciones de epoxidación enantioselectiva de estireno, son comparables con los del sistema homogéneo. En el caso del intercambio iónico directo se obtienen conversiones y excesos enantioméricos relativamente altos (51% y 60% respectivamente) que son muy similares a los resultados obtenidos en homogéneo (55% y 61%). Por otro lado, en el caso del intercambio iónico indirecto los resultados en cuanto a actividad y enantioselectividad son más bajos (10% y 15%), pero parece ser que las posibilidades de reutilización y estabilidad del sistema catalítico son mayores.

Actualmente se están desarrollando otras dos vías de inmovilización de los catalizadores Mn(salen), en las que es necesaria la funcionalización de los soportes silíceos mesoestructurados. En una de ellas se establece un enlace de coordinación entre el metal del complejo y el grupo orgánico del material funcionalizado. Para ello se están funcionalizando los soportes tipo SBA-15 con grupos amino, mediante métodos de síntesis directa y de post-síntesis, incorporando distintas cantidades de agentes orgánicos.

En la otra vía que se está desarrollando en la actualidad se establece un enlace covalente entre un grupo orgánico del ligando salen del complejo, y otro grupo orgánico del soporte funcionalizado. Para ello se han sintetizado ligandos salen funcionalizados de la forma adecuada, que han sido caracterizados mediante distintas técnicas de análisis como resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C y espectroscopía UV-Vis, entre otras. Así mismo, se han funcionalizado soportes tipo SBA-15 con grupos cloruro con el fin de poder soportar los catalizadores preparados. El siguiente paso consistirá en la inmovilización de estos complejos preparados con la función orgánica adecuada, sobre estos soportes funcionalizados. Hasta ahora los resultados conseguidos con el nuevo catalizador sintetizado ponen de manifiesto que la actividad y enantioselectividad del mismo, es inferior con respecto al catalizador de Jacobsen comercial.

III.2 Preparación de catalizadores metallocenos soportados en materiales mesoestructurados para la polimerización de olefinas.

Desde el descubrimiento original de los sistemas de polimerización basados en una combinación de compuestos metallocénicos con sus correspondientes activadores, son numerosos los esfuerzos que se han realizado para llevar a cabo estas reacciones a escala industrial, principalmente a través de la inmovilización de estos sistemas catalíticos, ya que esto permite controlar la morfología de la partícula de polímero y su densidad. Para el adecuado funcionamiento de los catalizadores de tipo metalloceno empleados en las re-

acciones de polimerización de olefinas, resulta imprescindible la presencia de un cocatalizador, los más comúnmente utilizados son productos derivados de la hidrólisis controlada de alquilos de aluminio, denominados genéricamente alquilaluminóxanos. El método tradicional para la inmovilización de estos sistemas catalíticos consiste en la impregnación previa del cocatalizador sobre el soporte y la posterior incorporación del metaloceno.

Hasta el momento se ha procedido a la caracterización física (superficie específica, tamaño de poro) y química (naturaleza y número de grupos hidroxilo, considerados centros activos de la sílice) del soporte silíceo²⁹. De este estudio se deduce que el pretratamiento de calcinación de la sílice a distintas temperaturas permite comprobar como el número total de grupos silanoles decae progresivamente y su naturaleza se ve modificada, lo que conlleva una alteración significativa de la superficie y variaciones sustanciales en cuanto a la inmovilización de cocatalizador y metaloceno.

Empleando el método tradicional de impregnación se ha estudiado la incorporación del cocatalizador (MAO) sobre sílice comercial mesoporosa, observándose que la cantidad máxima de aluminio adsorbida depende del tipo de grupos hidroxilo presentes en la superficie del soporte apareciendo un máximo para una temperatura de calcinación de 450°C.

El segundo método utilizado consiste en la adsorción controlada de una determinada cantidad de agua en la superficie de la sílice, haciéndola reaccionar posteriormente con trimetilaluminio (TMA), el cual se hidroliza, permitiendo que el metilaluminóxano recubra la superficie del soporte. Se aprecia que la cantidad de agua adsorbida depende en gran medida del número total de grupos hidroxilo presentes en el soporte.

Por último, el tercer procedimiento estudiado implica la adsorción directa del metilaluminóxano sobre la sílice calcinada por el método conocido como impregnación a humedad incipiente. A diferencia del primer método, la cantidad de disolución empleada en este método es proporcional al volumen de poro del soporte.

III.3 Preparación de materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos para procesos de catálisis ácida.

Existe una evidente necesidad de desarrollar catalizadores sólidos ácidos y activos en reacciones orgánicas en fase líquida para la síntesis de precursores de productos farmacéuticos, agroquímicos y fragancias (alquilaciones, acilaciones, isomerizaciones, nitraciones,...) que disminuyan los riesgos potenciales de utilización de la catálisis homogénea en este tipo de reacciones. En la actualidad la mayoría de estas reacciones se llevan a cabo por catálisis homogénea utilizando como catalizadores HF, H₂SO₄, AlCl₃..., que presentan importantes inconvenientes. Por ello se ha

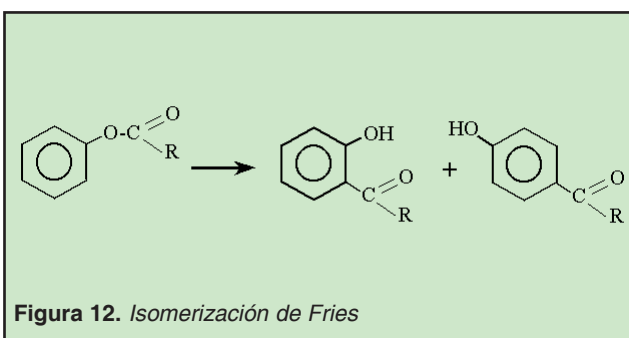


Figura 12. Isomerización de Fries

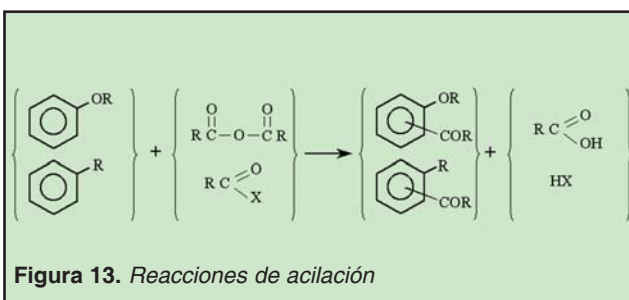


Figura 13. Reacciones de acilación

propuesto la heterogeneización de H₂SO₄, mediante su anclaje en un soporte mesoporoso de elevada superficie específica (Figura 7) para catálisis de reacciones de química orgánica que hasta ahora, en su gran mayoría, están reservadas a la catálisis homogénea.

Estos materiales se están utilizando con éxito en las siguientes reacciones de interés:

- **Isomerización de Fries.** En la producción de productos farmacéuticos y agroquímicos, la isomerización de ésteres de alcoholes es un importante paso intermedio de síntesis (Figura 12). Estos procesos han sido convencionalmente catalizados por sustancias de carácter ácido como HF, AlCl₃, BF₃, TiCl₄ y SnCl₄ que son bastante corrosivos. El uso de zeolitas en este tipo de catálisis no ha tenido mucho éxito debido a su rápida desactivación. Los materiales SBA-15 funcionalizados con grupos arilsulfónicos presentan una elevada actividad y para-selectividad es este tipo de reacción¹⁹.

- **Procesos de acilación.** La acilación de compuestos aromáticos es un proceso de gran interés para la preparación de intermedios básicos en la fabricación de productos farmacéuticos, insecticidas y perfumes (Figura 13). El material mesoestructurado funcionalizado con grupos arilsulfónicos ha mostrado una gran actividad en la acilación en fase líquida de anisol y metoxi-naftaleno en presencia de anhídrido acético.

CONCLUSIONES

En esta revisión hemos visto como los materiales mesoestructurados caracterizados con elevadas superficies específicas y volumen de poros así como una distribución homogénea de tamaños de poros poseen interesantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes y soportes. Además debemos añadir que el

campo de la síntesis y aplicaciones de materiales mesoestructurados, que se lleva desarrollando desde hace una década, es un campo de investigación vivo y en continua expansión.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo científico mostrado ha sido financiado principalmente por el Programa "Grupos Estratégicos" de la Comunidad de Madrid y por diferentes proyectos CICYT (QUI99-0681-C02-01; PPQ2000-1287; REN2002-03-530 y PPQ2002-02382).

REFERENCIAS

1. Kresge C.T.; Leonowicz M.E.; Roth W.J.; Vartuli J. C.; Beck J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
2. Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Melosh N.; Fredrickson G.H.; Chmelka B.F.; Stucky G.D. *Science* **1998**, 279, 548.
3. Aguado J.; Serrano D. P.; Escola J. M. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, 34, 43.
4. Yue Y.; Gedeon A.; Bonardet J.L.; Melosh N.; D'Espinasse J.B.; Fraissard J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1967.
5. Taramasso M.; Perego G.; Notari B. *US Pat.*, 4410501, 1983.
6. Cambor M.A.; Corma A.; Martínez A.; Pérez-Pariente J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589
7. Kim G.J.; Cho B.R.; Kim J.H. *Catal. Lett.* **1993**, 22, 259.
8. Bellussi G.; Guisti A.; Esposito A.; Buonomo F. Patente Europea 226257, **1988**.
9. Corma A.; Navarro M.T.; Pérez-Pariente J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
10. Tanev P.T.; Chibwe M.; Pinnavaia T.J. *Nature* **1994**, 368, 321.
11. Bagshaw S.A.; Di Renzo F.; Fajula F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2209.
12. Van Grieken R.; García R.; Melero J.A.; Iglesias J.; Calleja G. *J. Mol. Catal. A* **2002**, 182-183, 215.
13. Huo Q.; Feng J.; Schüth F.; Stucky G.D. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 14.
14. Yang P.; Zhao D.; Margolese D.I.; Chmelka B.F.; Stucky G.D. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813
15. Serrano D.P.; Calleja G.; Sanz R.; Pizarro P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 251.
16. Corma A.; Kumar D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 201.
17. Van Rhijn W.M.; De Vos D.E.; Sels B. F.; Bossaert W.D.; Jacobs P.A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 317.
18. Margolese D.; Melero J.A.; Christiansen S.C.; Chmelka B.F.; Stucky G.D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448.
19. Melero J.A.; Stucky G. D.; van Grieken R.; Morales G. *J. Mater.Chem.* **2002**, 12, 1664.
20. Serrano D.; Aguado J.; Sotelo J. L. ; van Grieken R.; Escola J. M. ; Menendez J. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 437.
21. Serrano D.P.; Aguado J.; Escola J.M.; Rodriguez J.M.; Morselli L.; Orsi R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, 68-69, 481.
22. Serrano D.P.; Aguado J.; Escola J.M.; Garagorri E. *Appl. Environ. Cat. B* **2003**, 44, 95.
23. Lassaletta G.; Fernández A.; Espinós J.P.; González-Elipe A.R. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1484.
24. Aguado J.; van Grieken R.; López Muñoz M.J.; Marugán J. *Catal. Today* **2002**, 75, 95.
25. van Grieken R.; Aguado J.; López-Muñoz M.J.; Marugán J., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **2002**, 148, 315.
26. Fajerweg K.; Foussard J.N.; Perrard A.; Debellefontaine H. *Water Sci. Technol.* **1997**, 35, 103.
27. Barrault J.; Abdellaoui M.; Bouchoule C.; Majesté A.; Tatibouët J.M.; Louloudi A.; Papayannakos N.; Gangas N.H., *Appl. Catal. B: Environ.* **2000**, 27, 225.
28. Martínez F.; Han Y.J.; Stucky G.D.; Sotelo J.L.; Ovejero G.; Melero J.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 142, 1109.
29. Van Grieken R.; Calleja G.; Serrano D.P.; Martos C.; Melgares A.; Suarez I. *Polym. React. Eng.* **2003**, 11(1), 17.

