

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE SINTESIS DE TAMICES MOLECULARES TIPO AL-MCM-41 SOBRE SUS PROPIEDADES TEXTURALES Y MORFOLOGÍA

Lorena Torres*, Ervis Escalante, Francisco Machado*, Virginia Sazo*, Caribay Urbina de Navarro**, Gema González***.

*Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Lab. De Tamices Moleculares. (ltorres0810@gmail.com)

**Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía “Dr. Mitsuo Ogura”.

*** Laboratorio de Materiales, Centro Tecnológico, IVIC

La necesidad de procesar sustratos voluminosos condujo a los investigadores de la Mobil Corporation en 1992 a reportar un novedoso concepto en la síntesis de tamices moleculares, donde aprovechaban la propiedad de las moléculas surfactantes para arreglarse entre ellas y formar estructuras tipo cristal líquido, dando origen a una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos denominada M41S, la cual está constituida básicamente por el MCM-41 (arreglo hexagonal de canales no conectados), el MCM-48 (arreglo cúbico) y el MCM-50 (arreglo laminar). Esta familia de tamices moleculares cumple con las características necesarias que debe tener un sólido catalítico: Estructura porosa topológicamente ordenada, estrecha distribución de poros, alta área superficial específica (ASE) y diámetro de poro (D_p) adecuado para poder procesar sustratos voluminosos. Existe la posibilidad de desarrollar acidez fuerte en estos sólidos por la incorporación de elementos metálicos trivalentes, tales como aluminio y galio, en posiciones tetraédricas originalmente ocupadas por átomos de silicio^[1,2,3].

Con el objetivo de estudiar el efecto de diversos parámetros de síntesis sobre la calidad de los tamices moleculares del tipo Al-MCM-41 se sintetizó una serie de catalizadores por el método hidrotérmico en condiciones estáticas para la cristalización en un autoclave bajo presión autógena, variando la velocidad de agitación de mezcla del gel de síntesis (VAGS), el tiempo de cristalización (TC) y la relación Si/Al. Se realizó la caracterización de los sólidos calcinados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de N_2 y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET).

Al variar el TC de 0 a 120 horas, se encontraron sólidos bien ordenados a las 12, 48 y 120 horas, los cuales mostraron por DRX tres picos bien definidos (fig.1), característicos del arreglo hexagonal. Estos materiales presentaron isotermas tipo IV (fig.2) típicas de sólidos mesoporosos ordenados y propiedades texturales dentro de los rangos esperados para este tipo de sólidos. El ascenso a presiones relativas altas en la isoterma correspondiente al sólido sintetizado a 48 horas se atribuye a la presencia de mesoporosidad textural debida quizás a un intercrecimiento de fases en el mismo, ya que todos los sólidos presentaron una distribución de poros monomodal en el rango de los mesoporos, es decir no presentaron macroporos. La MEB realizada a los sólidos sintetizados a 12 y 120 horas muestra conglomerados con forma y tamaño variable (fig. 3a y 3b), siendo evidente que al aumentar el tiempo de cristalización se obtienen conglomerados más densos con una morfología rocosa. De igual manera en la micrografía correspondiente a la síntesis de 12 horas se observan partículas alargadas, semejantes a tubos deformados, las cuales ya han sido reportadas anteriormente al realizar la síntesis bajo condiciones básicas^[4].

Al aumentar la VAGS se obtuvieron isotermas de adsorción tipo IV (fig.2), patrones de DRX (fig.1) con picos cada vez más definidos y de mayor intensidad lo cual es indicativo de que se aumenta el ordenamiento cristalino a largo alcance, observándose también, un aumento en la capacidad de adsorción del sólido (V_p). Las micrografías de barrido muestran conglomerados de forma y tamaño heterogéneo, notándose una clara diferencia en los mismos al utilizar una velocidad de agitación lenta (fig.3c), con la cual se obtienen conglomerados más grandes y con una morfología menos densa y semejante a un coral con canales.

Finalmente, se observó que al variar el contenido de aluminio, sólo se obtienen sólidos con un buen ordenamiento cristalino a largo alcance cuando la relación Si/Al es igual a 50 (fig. 1), para otras relaciones se obtienen sólidos que muestran un solo pico ancho y de poca intensidad alrededor de $2^\circ 2\theta$, con valores iguales o mayores a 42 \AA , valores que se aproximan al reportado para sólidos tipos HMS. La muestra con Si/Al de 100 presentó una isoterma particular (fig 2), observada previamente en estructuras con una combinación de micro y mesoporos, tales como carbones y la sílice SBA-15. Las micrografías de barrido mostraron conglomerados con forma y tamaño variable. La incorporación de aluminio (Si/Al = 15) (fig.3d) reduce el tamaño de los conglomerados y parecieran menos densos que los conglomerados correspondientes a una relación Si/Al 100 (fig.3e), para la cual se observan conglomerados mas grandes con morfología semejante a hojuelas. Las imágenes de transmisión de los sólidos con relación Si/Al 50 y 100, mostraron un ordenamiento hexagonal de los poros, siendo predominantes los hexágonos

distorsionados, fig. 4a. En la fig. 4b se ve una sección semejante a una huella dactilar, lo cual se ha atribuido a una posible orientación horizontal de los canales en dicha zona^[5].

- Ref.: 1.- Kresge, C. T. y Col. Letters To Nature. **359**, 710 (1992)
 2.- Stucky, G. D. y Col. SCIENCE. **261**, 1299 (1993).
 3.- Torres, L., Trabajo especial de Grado, Universidad Central de Venezuela (2003).
 4.- Mokaza, R. Mic. Mes. Mater., **44-45**, 119 (2001)
 5.- Klinowski, J. y Col. J. Phys. Chem. **100**, 390 (1996).

Tabla 1: Condiciones de Síntesis y Propiedades Texturales de los Sólidos Preparados.

Muestra	Condiciones de Síntesis	d_{100} (Å)	Espesor de Pared E_p (Å)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	AES (m^2/g)
1(12h)	Ag. Media. 12h a 90°C	36,8	13,7	29	0,79	834
2(48h)	Ag. Media. 48h a 90°C	38,4	21,7	23	0,80	771
3(120h)	Ag. Media. 120h a 90°C	35,3	16,1	25	0,68	935
4(Ag. L)	Ag. Lenta. 12h a 90°C	38,4	24,1	20	0,42	571
5(Ag. F)	Ag. Fuerte. 12h a 90°C	38,4	19,1	25	0,74	980
6(Si/Al=15)	Ag. Media. 12h a 90°C	42,0	19,0	23	0,74	865
7(Si/Al=100)	Ag. Media. 12h a 90°C	44,1	19,1	25	0,39	1143

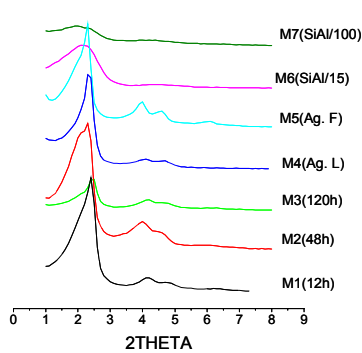


Fig. 1: Patrones de DRX

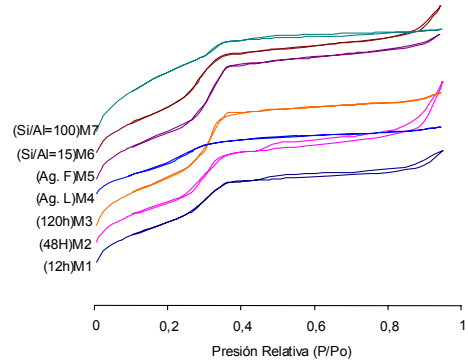


Fig. 2: Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2

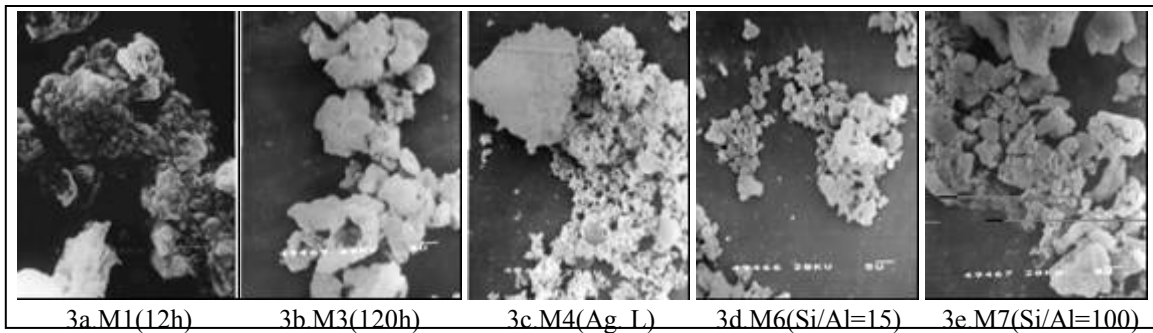


Fig. 3: Micrográficas de Barrido

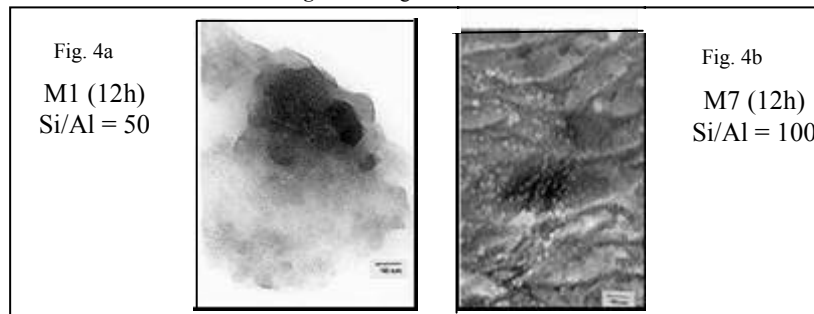


Fig. 4: Micrografías de Transmisión