

# Síntesis de Monocristales Milimétricos de Silicalita-1 Utilizando Diferentes Agentes Estructurantes

/ MARTA NAVARRO ROJAS (1,2\*), ESTER MATEO GONZÁLEZ (1), JOAQUÍN CORONAS CERESUELA (2,3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna 3. 50018, Zaragoza (España)

(3) Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

## INTRODUCCIÓN.

Las zeolitas son tectosilicatos microporosos hidratados cuya densidad estructural, definida como el número de átomos tetraédricamente coordinados por nm<sup>3</sup> (Brunner y Meier, 1989), se encuentra entre 12,5 y 20,2. Los canales y cavidades en la estructura de estos silicatos reducen considerablemente su densidad. Actualmente, se aceptan 179 estructuras zeolíticas diferentes. (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

Las principales características que confieren a las zeolitas sus propiedades especiales son:

- Su tamaño de poro, que determina las dimensiones máximas de las moléculas que pueden entrar en su interior. Éste suele encontrarse entre los 0,3 nm y 1,2 nm.
- Una especial capacidad de absorción conferida por su estructura porosa.
- Una alta superficie específica, del orden de 300-700 m<sup>2</sup>/g.
- Una elevada actividad catalítica.
- Una elevada capacidad de intercambio catiónico.
- Una alta estabilidad térmica, que es mayor cuanto mayor es el contenido en silicio.

Las zeolitas sintéticas pueden ser consideradas compuestos químicamente puros, al contrario que las naturales, frecuentemente asociadas a otros silicatos. Sin embargo, en la síntesis en laboratorio no es factible llegar a las dimensiones de las zeolitas encontradas en la naturaleza, ya que el tiempo de síntesis está muy limitado respecto a las condiciones naturales. (Ghobarkar et al., 2003). Por otra parte, en las zeolitas sintéticas es posible

controlar tanto el tamaño como la morfología de los cristales. Shimizu y Hamada (2001) consiguieron sintetizar cristales de silicalita-1 (estructura tipo MFI) de hasta 3,9 mm utilizando vidrio de cuarzo como fuente de silicio, ácido fluorhídrico como agente represor de la nucleación, e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente orgánico director de la estructura. De este modo, para la cristalización de zeolitas altamente silíceas se usa un compuesto orgánico que actúa como agente estructurante, y permite la formación de las unidades secundarias de construcción que van a favorecer el crecimiento de la estructura zeolítica alrededor de la propia molécula. Esto implica muchas veces una relación entre el agente estructurante y la morfología de los canales en las subunidades zeolíticas. En ocasiones puede llegar a modificarse el hábito de crecimiento de una misma zeolita con el uso de diferentes agentes estructurantes (Bonilla et al., 2004).

La zeolita que se ha sintetizado en este trabajo es la silicalita-1, cuya estructura posee dos tipos de canales: rectos y de sección prácticamente circular (0,56 x 0,53 nm) a lo largo de la dirección *b*, y sinusoidales y de sección elíptica (0,55 x 0,51 nm) a lo largo de la dirección *a* (Sing y Dutta, 2003).

El objetivo de este trabajo es sintetizar monocristales de grandes dimensiones y con diferentes morfologías, de manera que sea posible investigar de forma más precisa los procesos de cristalización y ampliar las posibilidades en muchas áreas de aplicación de las zeolitas, tales como procesos de separación y catálisis, ya que son parámetros influyentes.

## METODOLOGÍA.

Las síntesis se han llevado a cabo utilizando los siguientes elementos: i) vidrio de cuarzo como fuente de silicio, siendo la medida para reducir las tasas de disolución de las fuentes precursoras, ii) medio fluoruro como agente represor de la nucleación, iii) diferentes agentes estructurantes que influyen tanto en la velocidad de nucleación y de crecimiento como en la morfología del cristal sintetizado, y iv) un incremento en la temperatura de síntesis, estableciéndose en 200 °C, y un aumento en el tiempo de síntesis, que se ha fijado en 34 días. Las composiciones molares de las disoluciones precursoras utilizadas se especifican en la Tabla 1.

Para caracterizar los monocristales de silicalita-1 sintetizados se han empleado las siguientes técnicas:

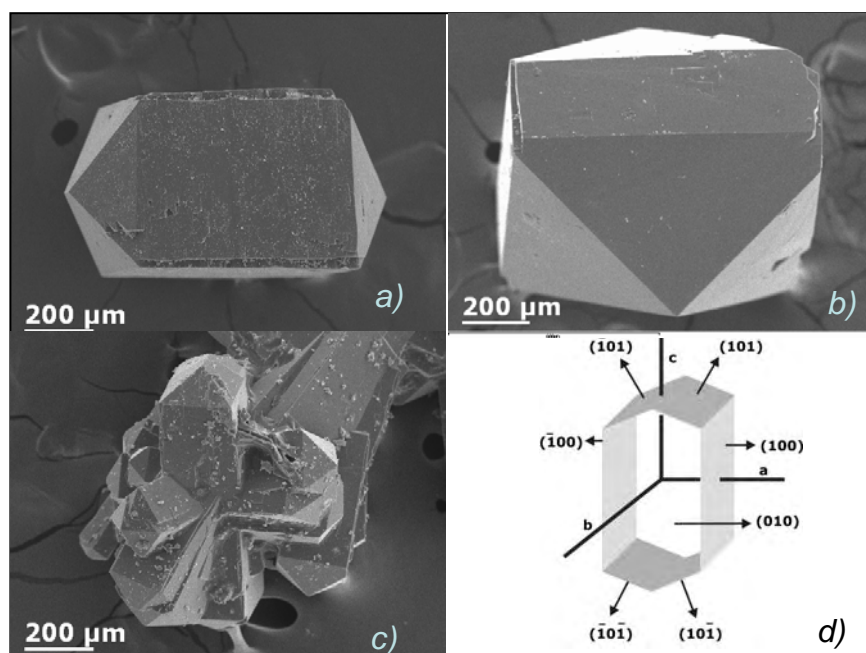
- La difracción de rayos X (XRD) para identificar el producto obtenido en las síntesis y su grado de cristalinidad.
- La microscopía óptica de campo claro, campo oscuro y polarización por transmisión y reflexión, para determinar el tamaño, la morfología, el grado de pureza y posibles intercrecimientos.
- La microscopía electrónica de barrido (SEM) ha permitido analizar con mayor resolución la morfología, el tamaño, la orientación, los posibles intercrecimientos y la presencia de defectos.
- La difracción de rayos X de monocristal para determinar la existencia de intercrecimientos.
- Una cortadora de alta precisión (ultramicrotomo) ha permitido obtener secciones ultrafinas de zeolita

**palabras clave:** Silicalita-1, Síntesis hidrotermal, Agente estructurante.

**key words:** Silicalite-1, Hydrothermal synthesis, Template.

EXP	COMPOSICIÓN MOLAR	CONDICIONES DE SÍNTESIS	FUENTE DE SILICIO	ZEOLITA; TAMAÑO MÁXIMO(mm)
1	24TPAOH:38HF:1000H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup>	200 °C; 34 días	2 Tubos de vidrio de cuarzo	silicalita-1; Lc=1.4, La=0.8
2	24TPAOH:38HF:1000H <sub>2</sub> O		Esfera de vidrio de cuarzo	silicalita-1; Lc=1.4, La=0.64
3	12TPAOH:38HF:1000H <sub>2</sub> O (Añadiendo TPAOH a los 17 días)		2 Tubos de vidrio de cuarzo	silicalita-1; Lc=1.4, La=0.45
4	12TPAOH:12TPABr: :38HF:1000H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>			silicalita-1; Lc=0.6, La=0.5
5	24TEAOH:38HF:1000H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup>			silicalita-1; Lc=0.2, La=0.1
6	43TMAOH:38HF:1000H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup>			dodecasil 3C y silicalita-1; Lc=1, La=1
7	24TMAOH:21HF:1000H <sub>2</sub> O			dodecasil 3C y silicalita-1; Lc=0.5, La=0.5

**Tabla 1.** Composición de los géles utilizados en este trabajo. <sup>(4)</sup>TPAOH=Hidróxido de tetrapropilamonio; <sup>(2)</sup>TPABr= Bromuro de tetrapropilamonio; <sup>(3)</sup>TEAOH= Hidróxido de tetraetilamonio; <sup>(4)</sup>TMAOH= Hidróxido de tetrametilamonio.



**fig 1.** Micrografía de SEM de los cristales de silicalita-1 obtenidos utilizando: a) TPAOH; b) TPAOH y TPABr; c) esfera de vidrio de cuarzo; d) Esquema de un cristal de silicalita-1 donde se señalan algunas de sus caras más importantes.

## DISCUSIÓN.

Todas las muestras obtenidas se han caracterizado por XRD y SEM, mostrando que silicalita-1 es la única fase presente, excepto cuando se utiliza TMAOH como agente estructurante que también cristaliza el clatrasil dodecasil 3C (con la estructura tipo MTN) (Tabla 1, exp. 6 y 7).

En los monocristales de silicalita-1 sintetizados en este trabajo se observa como la típica morfología prismático hexagonal con  $L_c > L_a > L_b$  (donde  $L_i$

indica el crecimiento del cristal a lo largo del eje  $i$ ) (Fig. 1a,d) obtenida al utilizar TPAOH como agente estructurante (Tabla 1, exp. 1) varía al utilizar otros agentes estructurantes. En los cristales sintetizados al añadir un suplemento de TPAOH (Tabla 1, exp. 3) y al utilizar simultáneamente TPAOH y TPABr (Tabla 1 exp. 4) se detecta que el crecimiento es mucho mayor a lo largo de las caras [101] siendo  $L_a \gg L_c > L_b$  (Fig.1b). En las síntesis realizadas con TEAOH (Tabla 1, exp.5) se observa que la dimensión de los cristales a lo largo del eje  $a$  y  $c$  es mayor que a lo largo del

eje  $b$  ( $L_c = L_a \geq L_b$ ). Por otro lado, si, como fuente de silicio se utiliza una esfera de vidrio de cuarzo en vez de un tubo de este material, con el objetivo de tener menos superficie específica expuesta a la disolución precursora, y por tanto un rango menor de disolución (Tabla1, exp.2), se observa que la cara perpendicular al eje  $b$  es mayor que las otras  $L_c \gg L_a = L_b$  (Fig 1c).

Por el contrario, no existen diferencias apreciables en el tamaño de los cristales de silicalita-1 sintetizados con la variación del agente estructurante.

De los monocristales de silicalita-1 sintetizados se ha elegido una representación amplia para la elaboración de láminas de menos de 2 µm de espesor que podrán ser utilizadas, en un futuro, como micromembranas zeolíticas. La ausencia de límites de grano y la posibilidad de poder controlar la orientación a lo largo de diferentes ejes cristalográficos abren una nueva vía para la formación de dispositivos con múltiples aplicaciones.

## AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2007-61028 y MAT2007-29254-E).

## REFERENCIAS.

- Brunner, G.O. y Meier, W.M. (1989): Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature*, **337**, 146-147.
- Bonilla, G. Díaz, I. Tsapatsis, M. Jeong, H.K. Lee, Y. Vlachos, D.G. (2004): Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents. *Chem. Mater.*, **16**, 5697-5705.
- Ghobarkar, H. Schäf, O. Massiani, Y. Knauth, P. (2003): Zeolite synthesis by simulation of their natural formation conditions: from macroscopic to nanosized crystals. *J. Solid State Chem.*, **173**, 27-31.
- Shimizu, S. y Hamada, H. (2001): Synthesis of giant zeolite crystals by a bulk material dissolution technique. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **48**, 39-46.
- Sing, R. y Dutta, P. K. (2003): MFI: A case study of zeolite synthesis. *Handbook of zeolite science and technology*. Ed. Aurbach, S.M.; Carrado, K.A; Dutta, P.K; Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 21-63.
- <http://www.iza-structure.org/databases/>