



---

## Síntesis de ZSM-5 jerarquizadas. Efecto de la incorporación de un carbohidrato y del tipo de calentamiento

**Bonetto, Luciana<sup>1\*</sup>; Leal Marchena, Candelaria<sup>1</sup>; Pierella, Liliana B.<sup>1</sup>; Saux, Clara<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Maestro M López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina. E-mail: lbonetto@frc.utn.edu.ar.

**Palabras Claves:** zeolitas, jerarquización, almidón, tratamiento hidrotérmico, microondas

---

### Resumen

Se prepararon zeolitas ZSM-5 jerarquizadas usando almidón soluble como plantilla mesoporosa inocua y de bajo costo, mediante tratamiento hidrotérmico y cristalización por microondas. Se analizó el efecto del contenido de almidón en la generación de mesoporosidad en los materiales y del tipo de calentamiento sobre la estructura cristalina. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, ICP, Área Superficial (BET); SEM y RMN de Al<sup>27</sup>. Los resultados de DRX confirmaron la estructura cristalina en los materiales sintetizados por ambos métodos. Las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> revelaron la presencia de mesoporosidad en las zeolitas tratadas con almidón, conservando las características de microporosidad. Las áreas superficiales BET obtenidas de las zeolitas preparadas por ambos métodos fueron similares a la de la ZSM-5 tradicional. Los espectros de RMN de Al<sup>27</sup> de las zeolitas jerarquizadas indicaron que los átomos de aluminio están incorporados tetraédricamente dentro de la red. Las imágenes de SEM mostraron que las zeolitas tratadas con almidón mediante ambos métodos de calentamiento poseen la morfología característica de las ZSM-5. Los resultados confirmaron que el almidón tiene un impacto significativo en la generación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-5.

---

### Abstract

Hierarchical ZSM-5 zeolites were prepared employing soluble starch as a low-cost, harmless mesoporous template, by hydrothermal treatment and microwave crystallization. The effect of the starch content on the generation of mesoporosity in the materials and the type of heating on the crystalline structure were analyzed. The solids obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, ICP, surface area (BET); SEM and Al<sup>27</sup> NMR. The XRD results confirmed the crystalline structure in the materials synthesized by both methods. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms revealed the presence of mesoporosity in zeolites treated with starch, retaining the characteristics of microporosity. The BET surface areas obtained from the zeolites prepared by both methods were similar to that of the traditional ZSM-5. The Al<sup>27</sup> NMR spectra of the hierarchical zeolites indicated that the aluminum atoms were tetrahedrally incorporated within the network. The SEM images showed that the zeolites treated with starch by both heating methods possess the characteristic morphology of the ZSM-5. The results confirmed that starch has a significant impact on the generation of additional porosity in ZSM-5 zeolites.

---

## Introducción

En busca de superar sus rendimientos y de ajustarse a los principios de la química verde, la industria química se ocupa del desarrollo de materiales catalíticos que garanticen mayores conversiones y selectividades hacia los productos de interés, reduciendo costos y emisiones contaminantes. En este sentido la comunidad científica internacional en las áreas de catálisis y materiales viene trabajando denodadamente en ofrecer al sector productivo catalizadores sólidos que se ajusten a las necesidades del proceso. Desde el año 1975, a partir de la patente de Mobil Oil Company, las zeolitas ZSM-5 vienen siendo empleadas en un amplio rango de reacciones químicas como consecuencia de sus magníficas propiedades fisicoquímicas (alta estabilidad hidrotérmica, elevada área superficial, sistema regular de poros, entre otras). Sin embargo, presentan limitaciones difusionales para moléculas voluminosas, ya que su diámetro de poros ( $< 2\text{nm}$ ) restringe el acceso a los sitios activos de estos catalizadores. En este sentido se viene trabajando en estrategias de síntesis que permitan obtener materiales con las propiedades inherentes a las zeolitas microporosas, pero con porosidad adicional en el rango de los mesoporos. Los métodos de preparación de estas zeolitas jerarquizadas pueden resumirse en dos técnicas principales: la síntesis directa por el agregado de plantilla mesoporosa o los tratamientos post-sintéticos. Dentro de los del primer tipo, el empleo de moléculas inocuas y de bajo costo se presenta como un desafío para amigar los procesos de síntesis con el ambiente [1-3]. En este trabajo proponemos el empleo de almidón soluble como plantilla mesoporosa, por ser un biopolímero abundante, económico, no contaminante e inocuo. El almidón ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> es un carbohidrato natural obtenido a partir de materias primas agrícolas, compuesto por dos macromoléculas con distinta estructura química: la amilosa - polímero lineal- y la amilopectina ramificada.

Por otro lado, también se trabajó en la reducción del tiempo de síntesis de estas zeolitas jerarquizadas, comparando los métodos de calentamiento convencional y radiación por microondas y su efecto en las propiedades de las mismas. La aplicación de radiación por microondas en la síntesis de materiales posee numerosas ventajas sobre el método convencional como el incremento de la velocidad de nucleación y acortamiento del tiempo de cristalización de los materiales (generalmente de días a minutos) obteniendo productos más puros y con rendimientos más altos. A su vez, contribuye a la química verde, puesto que se consigue una reducción en el consumo energético respecto al calentamiento convencional [4].

## Experimental

### *Síntesis de las zeolitas ZSM-5 microporosas y jerarquizadas*

El protocolo de síntesis hidrotérmica empleado para la obtención de las zeolitas microporosas (ZSM-5 Tradicional) consistió en mezclar  $\text{NaAlO}_2$  (STREM CHEMICAL), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich), hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 20%, Fluka) en agua destilada bajo agitación magnética vigorosa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 180 min hasta homogeneizar la mezcla y obtener un gel espeso claro. La composición molar de la mezcla resultante fue  $1\text{SiO}_2:0,05\text{NaAlO}_2$ . Para el proceso de cristalización dicho gel fue luego envejecido durante 48 h en autoclave recubierto de teflón a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, el sólido obtenido se lavó con agua destilada hasta pH neutro, se secó en estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , se desorbió en flujo de  $\text{N}_2$  y finalmente se calcinó en atmósfera estática y oxidante a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para la obtención de las zeolitas con porosidad jerarquizada se procedió de acuerdo al protocolo anteriormente descrito, sin embargo, en forma previa al proceso de cristalización en autoclave, se agregaron a la solución resultante distintas cantidades de almidón soluble comercial (Anedra). Se trabajó con 2; 3; 4,5; 6 y 8 g de almidón previamente disueltos en agua destilada. La mezcla de síntesis se continuó agitando a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por otros 30 min para producir la gelatinización del almidón. A lo largo

de dicho proceso los gránulos de almidón, insolubles en agua fría debido a su estructura, se calientan y comienzan a absorber agua produciendo el hinchamiento de los mismos. Estos gránulos hinchados se rompen parcialmente y los polisacáridos del almidón se dispersan en el seno de la disolución generando una pasta o gel.

El proceso de cristalización de estas zeolitas jerarquizadas se realizó por dos métodos de calentamiento diferentes. Por un lado se trabajó con el calentamiento convencional para el cual la mezcla se transfirió a un reactor de acero inoxidable tipo autoclave recubierto de camisa teflón, bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140°C durante 48 h.

Por otra parte, se empleó radiación por microondas como método de calentamiento, en un microondas Monowave 300 Anton Paar. El gel resultante se transfirió a reactores de PTFE con septum de 10 ml de capacidad. La cristalización se efectuó a 140°C bajo agitación magnética a presión variable y a dos tiempos (5 y 30 min). En todos los casos, los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 110°C toda una noche. Los sólidos obtenidos fueron desorbidos con flujo de N<sub>2</sub> de 20 ml/min a una rampa de calentamiento de 20°C/min y finalmente calcinados en una mufla a 500 °C por 8 h en aire estático para remover el almidón y el agente de estructura ocluidos en la estructura zeolítica. Los materiales fueron designados según el contenido de almidón como ZSM-5-2; ZSM-5-3, ZSM-5-4,5, ZSM-5-6 y ZSM-5-8. En función del método de calentamiento aplicado se los designó como ZSM-5 C, para el método convencional, y ZSM-5 M, para el de microondas.

#### *Caracterización de las zeolitas*

La estructura cristalina de los materiales fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips Xpert PANalytical en un rango de ángulos 2θ entre 5-60°, con un paso de 0,026° y a una velocidad de 5°/min. Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics ASAP 2000 operando a -196°C. El área total específica se determinó con la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El área de superficie externa (S<sub>EXT</sub>) y área microporosa (S<sub>INT</sub>) fueron derivadas del método t-plot. El volumen total de poro (V<sub>Total</sub>) fue determinado a una presión relativa del gas (P/P<sub>0</sub>)= 0,974, asumiendo un llenado completo de los poros. El volumen de microporos (V<sub>Micro</sub>) se calculó utilizando el método t-plot, mientras que el volumen de mesoporos (V<sub>Meso</sub>) se determinó por diferencia entre el volumen total de poros y el de microporos.

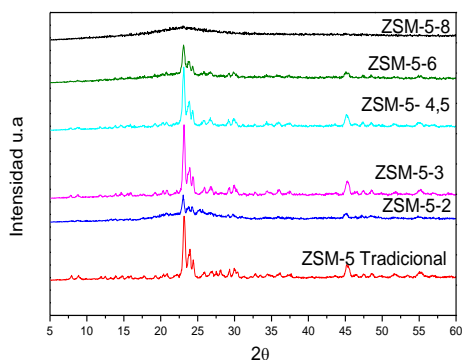
Para obtener información sobre la morfología y tamaño de las partículas, las zeolitas sintetizadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Zeiss Sigma. La relación molar Si/Al de las muestras se estableció por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) en un equipo 2100.DV Perkin Elmer, previa digestión por microondas. Además, se determinó el grado de incorporación del aluminio dentro de la estructura mediante Resonancia Magnética Nuclear en Sólidos (RMN) de Al<sup>27</sup>, por polarización directa con desacople de protones y rotación al ángulo mágico (MAS).

#### **Resultados y discusión**

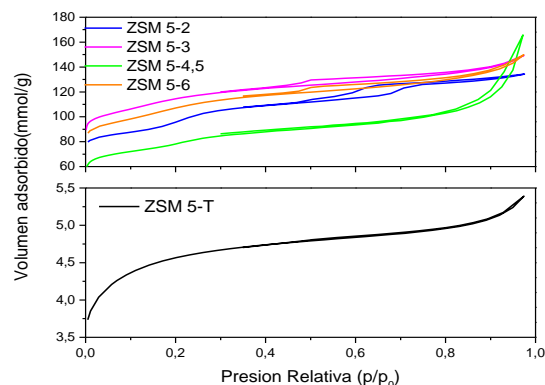
Con el objetivo de generar porosidad adicional en los materiales zeolíticos del tipo ZSM-5, se evaluó la incorporación en el gel de síntesis de una meso-plantilla de bajo costo y totalmente inocua, como es el almidón soluble. En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales sintetizados, en función del contenido de almidón incorporado en el gel de síntesis. Como se aprecia en la misma, los materiales preparados con un contenido máximo de 6 g poseen estructura cristalina y exhiben los picos de difracción característicos de las zeolitas con topología



ZSM-5 ( $2\theta = 7$  y  $9^\circ$  y  $23$  y  $24^\circ$ ), mientras que la zeolita con 8 g presentó el difractograma de un sólido amorfo.



**Figura 1.** Patrones de difracción de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y con porosidad adicional en función del contenido de almidón.



**Figura 2.** Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y las micro/mesoporosas. Efecto del contenido de almidón.

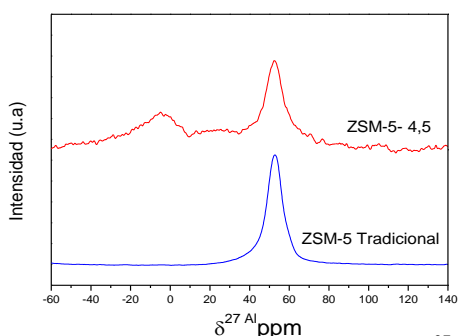
Por su parte, en la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los sólidos sintetizados evaluando el efecto de esta meso-plantilla en la porosidad de los mismos. Como puede observarse, la zeolita ZSM-5 Tradicional exhibe isothermas tipo I, según la clasificación de IUPAC característica de los materiales con estructura microporosa. Las zeolitas jerarquizadas por la incorporación de almidón exhibieron isothermas combinadas tipos I y IV con variación en el lazo de histéresis. El incremento del volumen adsorbido de  $\text{N}_2$  en las muestras a bajas presiones relativas ( $P/P_0 < 0,4$ ) está asociado con la existencia de microporosidad en la estructura zeolítica. A su vez se aprecian *loops* de histéresis del tipo H3 y H4 a una  $P/P_0$  entre 0,4-0,97 atribuido al fenómeno de condensación capilar característico de los materiales mesoporosos. La forma del lazo de histéresis en las isothermas está directamente relacionada con la distribución de tamaño de poros. Como se observa, las zeolitas tratadas con 3 y 4,5 g de plantilla presentaron *loops* de histéresis del tipo H4 con ramas de adsorción y desorción casi paralelas. Este fenómeno está asociado con una distribución uniforme de tamaño de poro, mientras que el lazo de histéresis de los materiales preparados con 2 y 6 g corresponde a una distribución no uniforme [5]. En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales para estos sólidos en función del contenido de almidón soluble incorporado en el proceso de síntesis. De los resultados aquí presentados se evidencia un aumento en la mesoporosidad de las zeolitas que acompaña el contenido del carbohidrato en el gel de síntesis. Dicho incremento se produce a expensas de la reducción de microporosidad en su estructura, puesto que el volumen de microporos de los materiales sintetizados disminuye en comparación con el de la zeolita tradicional. A su vez, el volumen total y el diámetro promedio de poros mostraron incrementos del 54 y 48%, respectivamente, al comparar el material tradicional y aquel con el agregado de 6 g de almidón en la síntesis. Este comportamiento se debe a la formación de mesoporosidad adicional en la estructura cristalina. Durante el tratamiento hidrotérmico, los grupos oxidrilo de los polisacáridos del almidón interaccionan con los de las zeolitas por medio de enlaces puentes de hidrógeno causando la integración del almidón en la estructura zeolítica. De este modo, podría ayudar a la generación de mesoporosidad puesto que estos carbohidratos son eliminados en la etapa de calcinación [2-3].

Otro aspecto a destacar es el aumento progresivo del área superficial de los sólidos hasta los 4,5 g de almidón agregado en la síntesis. El posterior descenso en superficie específica de estos materiales acompaña la reducción en la cristalinidad del material obtenido, tal como se observase por DRX.

**Tabla 1:** Propiedades texturales de los materiales preparados.

Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{TOTAL}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{MICRO}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{MESO}$ ( $cm^3/g$ )	$D_{PORO}$ (nm)
ZSM-5 T	266,21	0,121	0,121	-	2,8
ZSM-5-2	275,34	0,213	0,056	0,157	3,01
ZSM-5-3	263,21	0,231	0,105	0,126	3,51
ZSM5-4,5	295,26	0,232	0,085	0,147	3,14
ZSM-5-6	191,78	0,257	0,056	0,201	5,35

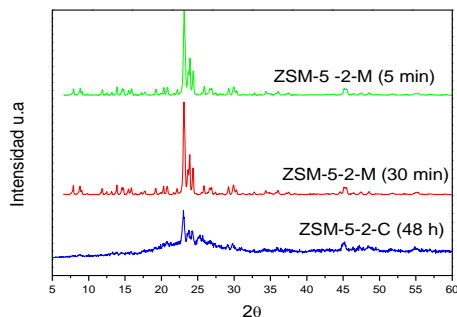
En la Figura 3 se exponen los espectros de resonancia magnética nuclear en sólidos del  $Al^{27}$  de la zeolita ZSM-5 Tradicional y la sintetizada con 4,5 g de almidón (ZSM-5-4,5). En el mismo, se aprecia que ambas muestras exhiben la presencia de un pico bien resuelto centrado a los 54 ppm



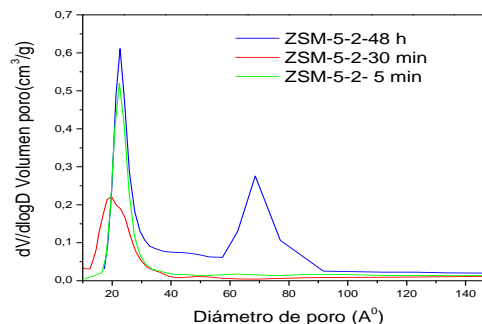
**Figura 3.** Espectros de RMN de  $Al^{27}$  de ZSM-5 tradicional y con 4,5 g de almidón.

atribuido a la posición tetraédrica de las especies de aluminio dentro de la red. A su vez, en el espectro de la zeolita con porosidad adicional (ZSM-5-4,5) se detecta otra pequeña señal alrededor de 0 ppm correspondiente a la posición octaédrica del aluminio extrared [1]. Los resultados de RMN confirmaron que en la zeolita con porosidad adicional (ZSM-5 4,5) la mayoría de los átomos de aluminio están incorporados dentro de la estructura zeolítica. Por ICP se confirmó una relación molar Si/Al próxima a 25 en todos los casos.

Considerando que uno de los factores claves que definen la factibilidad de un material para ser empleado en forma masiva es el tiempo de síntesis, se evaluó la cristalización bajo radiación de microondas. En este sentido se seleccionó la síntesis de la zeolita ZSM-5 con 2 g de carbohidrato para corroborar el efecto en su estructura y cristalinidad del tipo y tiempo de calentamiento. En la Figura 4 se presentan los patrones de DRX. Se evidencia que al reducir el tiempo de cristalización de 48 h a 5 y 30 min, empleando radiación por microondas, se consigue la estructura cristalina con picos de difracción bien resueltos e intensos. Por su parte, en la Figura 5 se presenta la distribución de tamaño de poros correspondientes a estos mismos sólidos. Si bien las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  son similares, con un loop de histéresis más estrecho, se observa una considerable diferencia en la distribución de tamaño de poros. Como puede observarse, el material que se obtuvo luego de 5 y 30 min de cristalización por microondas presentó una distribución más acotada a diferencia del método hidrotérmico (ZSM-5-2-48h).



**Figura 4.** Patrones de difracción de las zeolitas ZSM-5 2. Efecto del tipo y tiempo de calentamiento para cristalización.



**Figura 5.** Distribución de tamaño de poros. Efecto del tipo y tiempo de calentamiento para cristalización.



En cuanto a los parámetros texturales se encontró que el tipo y tiempo de cristalización no afectaron significativamente los valores de área superficial, ya que los mismos rondaron los 275 m<sup>2</sup>/g en todos los casos. En cuanto al volumen de micro y mesoporos se observó una leve diferencia para el caso de la cristalización bajo microondas. El volumen de mesoporosidad que se obtuvo en ambos tiempos fue de 0,1 cm<sup>3</sup>/g, levemente inferior al del calentamiento convencional (0,15 cm<sup>3</sup>/g, entrada 2 de la Tabla 1). Estos resultados determinaron que no existe diferencia destacable en las propiedades texturales de los materiales sintetizados por microondas en cortos tiempos de cristalización en comparación con el calentamiento convencional de 48 h.

En todas las imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 tradicional y las preparadas con 2 g de almidón mediante los dos métodos de calentamiento (Figura 6) se aprecian con claridad los cristales hexagonales característicos de la morfología MFI. En las micrografías de las muestras ZSM-5-2-C y ZSM-5-2-30 min no se observan diferencias significativas con respecto a la ZSM-5 tradicional. Estos materiales presentan agregación de cristales homogéneos, aunque de menor tamaño.

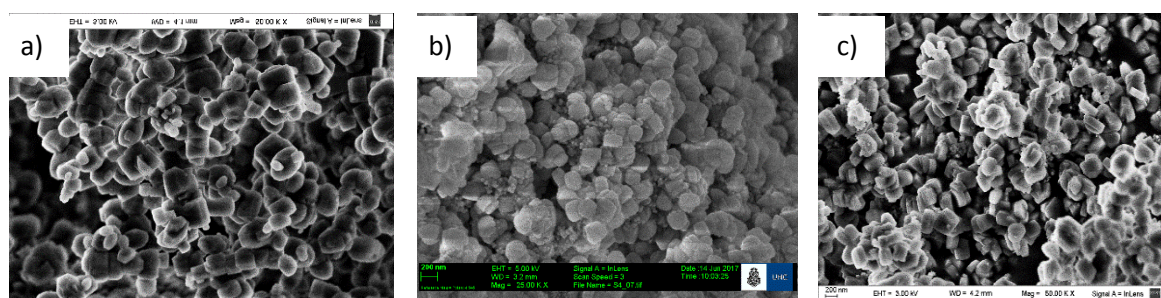


Figura 6. Imágenes de SEM de las zeolitas a) ZSM-5 Tradicional, b) ZSM-5-2-C, c) ZSM-5-2-30 min.

## Conclusiones

Las zeolitas ZSM-5 micro/mesoporosas preparadas bajo tratamiento hidrotérmico en autoclave y radiación por microondas presentaron elevada cristalinidad en un corto tiempo conservando la microporosidad propia de la estructura. Las áreas superficiales obtenidas para las zeolitas jerarquizadas y las sintetizadas por microondas fueron semejantes o superiores a la de la zeolita ZSM-5 tradicional. La incorporación del almidón en la mezcla de síntesis tuvo un efecto significativo en la formación de mesoporosidad, encontrando un límite máximo admitido de 6 g para conseguir la formación de la estructura cristalina característica de la ZSM-5. De este modo, el almidón soluble (carbohidrato natural, abundante y económico) puede ser empleado como plantilla mesoporosa en la preparación de zeolitas.

## Agradecimientos

Las autoras desean expresar sus agradecimientos a CONICET (PIP 11220130100146CO), FONCYT (PICT-2014-1631) y UTN (UTN4333 y UTI3864TC).

## Referencias

- [1] Y.Ma, J. Hu, L. Jia, Z. Li, Q. Kan, S.Wu; Materials Research Bulletin 48(2013)1881-1884.
- [2] L.Jin, T.Xie, S.Liu, Y.Li, H.Hu; Catalysis Communications 75(2016) 32-35.
- [3] H. Tao, C. Li, J. Ren, Y. Wang, G. Lu; Journal of Solid State Chemistry 184 (2011)1820- 1827.
- [4] X. Ou, S. Xu, J. Warnett, S. Holmes, A.Zaheer, A. Garforth, M. Williams, Y.Jiao, X. Fan; Chem. Eng. J. 312(2017)1-9.
- [5] M.Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Rodriguez-Reinoso, J.Rouquerol, K. SingPure Appl. Chem. 87(2015) 9-10.