

EFFECTO DEL CONTENIDO DE ALMIDÓN COMO PLANTILLA SUPRAMOLECULAR EN LA SINTESIS DE ZSM-5 JERARQUIZADA

Luciana. Bonetto¹; Clara. Saux¹; Soledad. Renzini¹; Liliana.B.Pierella¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)- UTN-CONICET, Córdoba, Argentina. E-mail- lbonetto@frc.utn.edu.ar

Tópico: T05. Procesamiento de Materiales. **Categoría:** C3. Estudiante de Posgrado.

Resumen

En este trabajo se desarrolló un procedimiento rápido y conveniente para sintetizar zeolitas ZSM-5 microporosas con mesoporosidad adicional mediante el agregado de almidón soluble como plantilla supramolecular durante el proceso de síntesis. Se estudió el efecto del contenido de almidón en la formación de mesoporosidad y sobre la estructura zeolítica. Las zeolitas obtenidas fueron analizadas por varias técnicas como difracción de Rayos X (DRX), área superficial BET, Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno, ICP y SEM. Los resultados revelan que los materiales sintetizados presentaron micro/mesoporosidad en su estructura y un área superficial BET semejante a las de la zeolita ZSM-5 tradicional.

Palabras clave: Zeolita ZSM-5, jerarquización, almidón soluble.

Keywords: ZSM-5 zeolite; hierarchy; soluble starch.

1. Introducción

Las zeolitas ZSM-5 representan a una familia de aluminosilicatos sólidos cristalinos compuestos por óxidos de silicio y de aluminio tetraédricamente coordinados formando una red tridimensional con forma y tamaño de poros uniformes ($d_{\text{micro}} < 2 \text{ nm}$) y cuya composición puede ser modificada. Estos materiales poseen importantes propiedades como fuerte acidez, elevada área superficial (superior a $360 \text{ m}^2/\text{g}$) y alta estabilidad hidrotérmica. Su capacidad de intercambio iónico les permite ser ampliamente aplicados como adsorbentes industriales. Además poseen características únicas en cuanto a distribución y regularidad en el tamaño de sus poros que les permiten ser empleados como tamices moleculares y catalizadores heterogéneos selectivos en industrias petroquímicas y refinerías [1] que aumentan la eficiencia de los procesos y reducen la generación de productos no deseados, minimizando de este modo el impacto ambiental.

Sin embargo, para los procesos en los que se encuentran involucradas moléculas voluminosas, como derivados de biomasa, las zeolitas microporosas presentan limitaciones difusionales de reactivos y productos, por lo que surge la necesidad de emplear catalizadores sólidos con un mayor tamaño de poros ($2 \text{ nm} < d_{\text{meso}} < 50 \text{ nm}$).

Existe una amplia variedad de alternativas que pueden aplicarse para la creación de zeolitas jerarquizadas, entre ellas, la síntesis directa utilizando diversos materiales como plantillas mesoporosas en el gel de síntesis[2- 6]; y las posibles modificaciones post síntesis como desilicación con NaOH [7] y desaluminación con ácidos[8].

En el presente trabajo se propone la creación de zeolitas ZSM-5 micro/mesoporosas conservando sus propiedades y

características, en cuanto a su estabilidad y acidez, mediante la síntesis directa usando almidón soluble como plantilla supramolecular.

El almidón $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ es un polímero semicristalino obtenido a partir de materias primas agrícolas constituido por dos tipos de polisacáridos con diferente estructura química: la amilosa lineal y helicoidal; y la amilopectina ramificada.

En esta síntesis, se utiliza el almidón soluble por ser un carbohidrato natural, inocuo, no contaminante y de bajo costo para la formación de mesoporosos.

2. Metodología

Para la realización de la síntesis directa se consideraron los procedimientos reportados para la preparación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas [9-10], sobre los cuales se efectuaron algunas modificaciones.

2. 1. Experimental

Los materiales empleados en la síntesis fueron: aluminato de sodio (NaAlO_2 , marca STREM CHEMICAL) como fuente de aluminio; tetraetilortosilicato (TEOS, marca Fluka) como fuente de silicio; hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 20 % solución en agua, marca Fluka) como agente director de estructura y almidón soluble comercial (marca Anedra, PM: 162.14 g/mol).

La síntesis de ZSM-5 mesoporosa se realizó mediante tratamiento hidrotérmico mezclando aluminato de sodio, TEOS, TPAOH en 4 ml de destilada a 80°C bajo agitación magnética vigorosa durante 180 minutos para formar un gel espeso claro y evaporar el etanol producido en la hidrólisis

del TEOS. La composición molar de la mezcla resultante fue $1\text{SiO}_2:0.05\text{NaAlO}_2$.

Posteriormente, para estudiar el efecto de la cantidad de almidón en la generación de mesoporosidad, se agregaron a la solución anterior distintas cantidades de almidón ($x= 2, 3, 6$ y 8 gr) disueltos previamente en 16 ml de agua destilada.

La mezcla se mantuvo con agitación por otros 30 minutos y se calentó a la misma temperatura para producir la gelatinización del almidón, proceso en el cual, los gránulos de almidón se disuelven en el agua generando una pasta debido al hinchamiento y descomposición de la molécula durante el calentamiento.

Finalmente se transfirió a un reactor de tipo autoclave de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140 °C para cristalización por 48 horas.

Luego, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro; secados en estufa a 110 °C toda una noche; desorbidos con flujo de nitrógeno de 20 ml/ min a una rampa de calentamiento de 20 °C/min y finalmente calcinados en una mufla a 500 °C por 8 horas en aire estático para eliminar el almidón y el agente de estructura ocluidos en la estructura zeolítica. Los materiales sintetizados fueron nombrados según el contenido de almidón como ZSM-5 -2; ZSM-5 -3, ZSM-5 -6 y ZSM-5 -8. Por otro lado, se preparó ZSM-5 tradicional utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente sin la incorporación de almidón soluble para poder compararla con las zeolitas jerarquizadas.

2. 2. Caracterización

Los materiales preparados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro Philips PW1800/10 provisto de un tubo con ánodo de $\text{Cu K}\alpha$ cuya longitud de onda λ es de $1,5406\text{Å}$, paso 0.04 y un tiempo de conteo de 1 s por paso, en el rango de ángulos 2θ de 5 a 60 °. Para determinar los parámetros texturales de las zeolitas se efectuó el análisis de isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2000 operando a 77 K. Cabe aclarar que, previo a cada medición, los sólidos fueron desgasificados a 300 °C por 2 horas. El volumen de microporos se calculó empleando el método t-plot.

Los sólidos micro/mesoporosos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio Zeiss Sigma para obtener información sobre la morfología y tamaño de los cristales obtenidos.

Además, se determinó la relación molar Si/Al por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) en un equipo 2100.DV Perkin Elmer, previa digestión por microondas.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX correspondientes a las zeolitas ZSM-5 tradicional y las micro/mesoporosas sintetizadas en función del aumento del contenido de almidón en el proceso de síntesis.

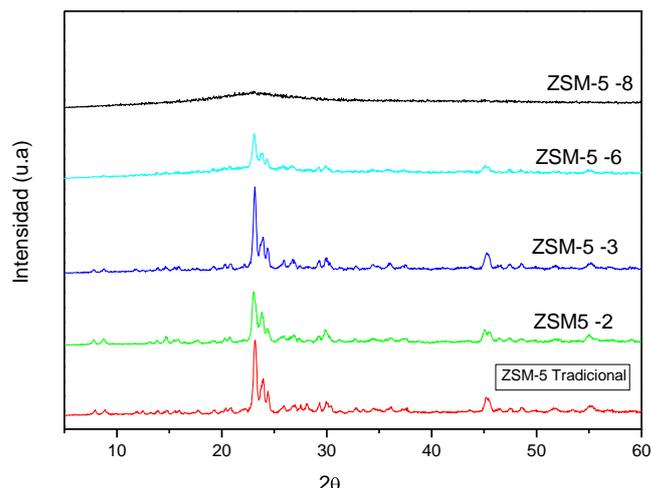


Figura. 1. Difractogramas de Rayos X de las zeolitas sintetizadas.

Como se evidencia en los difractogramas, las muestras preparadas con un contenido máximo de 6 gramos de almidón en el gel de síntesis, poseen estructura cristalina, pues presentan las señales características $2\theta= 7$ y 9° y $2\theta =23$ y 24° asociadas a las zeolitas con topología tipo ZSM-5. Sin embargo, la zeolita ZSM-5 tratada con 8 gramos de almidón soluble (ZSM-5 -8) presentó el patrón de un sólido amorfo.

El análisis químico ICP determinó que la relación Si/Al de las zeolitas sintetizadas fue de 25 .

En la Figura 2 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de Nitrógeno de las zeolitas con porosidad jerarquizada.

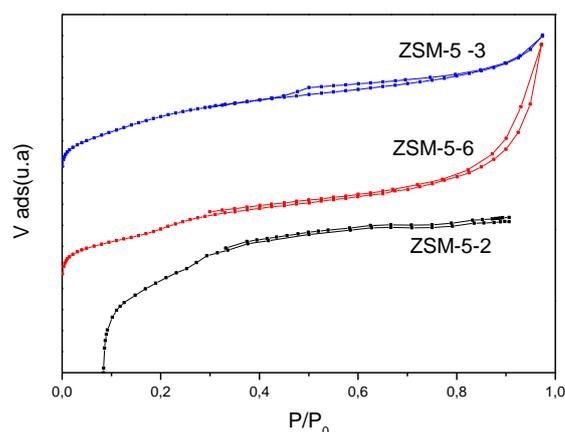


Figura. 2. Isothermas de Adsorción y Desorción de N_2 de las zeolitas jerarquizadas.

Los resultados determinaron que las zeolitas ZSM-5 -3 y ZSM-5-6 presentaron las isothermas combinadas tipo I-IV características de los materiales micro/mesoporosos, mientras que, la muestra ZSM-5-2 exhibe isoterma tipo I correspondiente a estructuras microporosas

El análisis de DRX e Isothermas de adsorción y desorción de N_2 indican que la cantidad de almidón incorporado en la síntesis tiene influencia en la creación de mesoporosidad,

como así también en la obtención de la estructura cristalina de las zeolitas. Durante el tratamiento hidrotérmico, los grupos oxidrilos 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 formación de la estructura cristalina y a la generación de mesoporosidad una vez eliminado el carbohidrato en la etapa de calcinación. [11-12]

En la Tabla 1 se exhiben las propiedades texturales de los materiales jerarquizados.

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas jerarquizadas

Muestras	S _{BET} (m ² /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	D _{PORO} (nm)	% Cristalinidad Relativa
ZSM-5 T	361	0.17 ^a	-	0.55 ^a	100
ZSM-5-2	408	0.11	0.04	-	75
ZSM-5-3	350	0.109	0.120	3.63	100
ZSM-5-6	313	0.056	0.194	5.35	65

^a [10]

Como se muestra en la Tabla 1, el volumen de mesoporos y el diámetro de poro promedio de las muestras aumentan con el incremento de almidón soluble incorporado durante la síntesis, mientras que, la superficie específica BET de las zeolitas jerarquizadas disminuye en comparación con la ZSM-5 tradicional. Se observa un máximo de cristalinidad y un área superficial semejante a la de la síntesis tradicional para el caso de la muestra ZSM-5-3, indicando que ese contenido de almidón es óptimo a la hora de conservar las características propias del material microporoso, pero con mesoporosidad adicional que ampliará el espectro de aplicaciones de este tipo de materiales sólidos.

La microscopía electrónica de barrido SEM a 1 µm de los sólidos jerarquizados se muestran en la Figura 3.

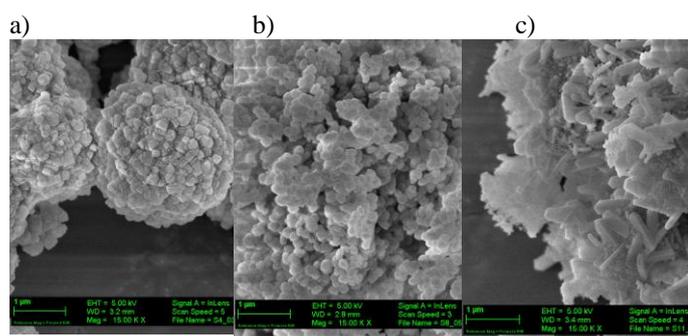


Fig. 3. Imágenes de SEM de zeolitas jerarquizadas: a) ZSM-5-2, b) ZSM-5-3, c) ZSM-5-6.

Como se aprecia en las imágenes, la morfología de los cristales se ven modificadas con el aumento de la cantidad de almidón soluble observando que la superficie de la zeolitas se vuelven algo más ásperas (concordante con la pérdida de cristalinidad registrada por DRX) cuando el contenido de almidón superó los 6 gramos en el gel de síntesis, sin embargo se aprecian con claridad los cristales hexagonales característicos de la morfología MFI de las

ZSM-5. No se aprecian diferencias destacables en las otras dos micrografías presentadas correspondientes a las muestras ZSM-5-2 (a) y ZSM-5-3 (b), las cuales presentan agregación de cristales de menor tamaño.

4. Conclusiones

Las zeolitas sintetizadas en un corto período de tiempo y con la incorporación de almidón soluble como plantilla mesoporosa presentaron micro/mesoporosidad y una relación de Si/Al óptima.

La cantidad de almidón incorporado durante el tratamiento afectó en gran medida la creación de mesoporosidad en las zeolitas encontrando un límite máximo admitido durante la síntesis de 6 gramos de almidón puesto que, sobrepasando esta cantidad no se consigue la estructura cristalina característica de las zeolitas. Por otra parte, se encontró que el valor óptimo de agregado de almidón fue de 3 g en las condiciones evaluadas en esta síntesis para asegurar la generación de mesoporosidad manteniendo las características de cristalinidad y área superficial de la zeolita tradicional.

Agradecimientos

Las autoras desean expresar sus agradecimientos a CONICET (PIP 11220130100146CO), UTN (UTN4333), MINCyT Córdoba (PIOdo 2015) y SPU (Universidades Agregando Valor 3454).

Referencias

- [1] T. Xue, L. Chen, Y.M. Wang, M.Y. He. *Microporous and Mesoporous Materials* (2012), 156, 97-105.
- [2] H. Wang, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006), 7603-7606.
- [3] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J. H. Jacobsen. *Chem. Mater* (2001), **13** (12), 4416-4418.
- [4] Y. Tao, H. Kanoha, Y. Hanzawa, K. Kaneko. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **241** (2004), 75-80.
- [5] X. Meng, F. Nawaz, F. Xiao. *Nano Today* (2009), 4, 292-301.
- [6] L. Wang, Z. Zhang, C. Yin, Z. Shan, F. Xiao. *Microporous and Mesoporous Materials* **131** (2010), 58-67.
- [7] J. Li, X. Li, G. Zhou, W. Wang, C. Wang, S. Komarneni, Y. Wang. *Applied Catalysis A: General* **470** (2014), 115-122.
- [8] Y. Oumi, S. Nemoto, S. Nawata, T. Fukushima, T. Teranishi, T. Sano. *Materials Chemistry and Physics* **78** (2002), 551-557.
- [9] Y. Ma, J. Hu, L. Jia, Z. Li, Q. Kan, S. Wu. *Materials Research Bulletin* **48** (2013), 1881-1884.
- [10] L. Wang, C. Yin, Z. Shan, S. Liu, Y. Du, F. S. Xiao. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **340** (2009), 126-130.
- [11] Y. Liu, X. Zhou, X. Pang, Y. Jin, X. Meng, X. Zheng, X. Gao, F.S. Xiao. *ChemCatChem* (2013), 5, 1517-1523.
- [12] H. Tao, C. Li, J. Ren, Y. Wang, G. Lu. *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011), 1820-1827.