

# Efecto de la concentración de zeolita Y y ácido cítrico en la síntesis de materiales micromesoporosos a partir del método sol-gel

## Effect of the concentration of zeolite Y and citric acid in the synthesis of micromesoporous materials from the sol-gel method

Reyna Chaive<sup>1</sup> y Blas Delgado<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Gerencia de Refinación e Industrialización Investigación estratégica (RIIE), PDVSA, Intevep, Miranda, Venezuela.

E-mail: chaiver@pdvsa.com

<sup>2</sup> Gerencia de Soporte Tecnológico Química Analítica (STQA), PDVSA, Intevep, Miranda, Venezuela.

Recibido 11/11/2021

Aceptado para publicación 21/12/2021

### Resumen

Se sintetizaron materiales micromesoporosos a partir del método sol gel, variando el contenido de zeolita Y entre 1 y 4% m/m y la concentración de ácido cítrico entre 0,5 y 2,6 mol/L. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante adsorción de N<sub>2</sub>, DRX y microscopía de barrido. Los sólidos resultantes tienen volúmenes y distribuciones porosas proporcionales a la concentración de ácido utilizada en su síntesis. Adicionalmente, en este estudio el contenido de zeolita tiene un menor impacto en las propiedades texturales.

Palabras clave: micromesoporosos, método sol gel, ácido cítrico.

### Abstract

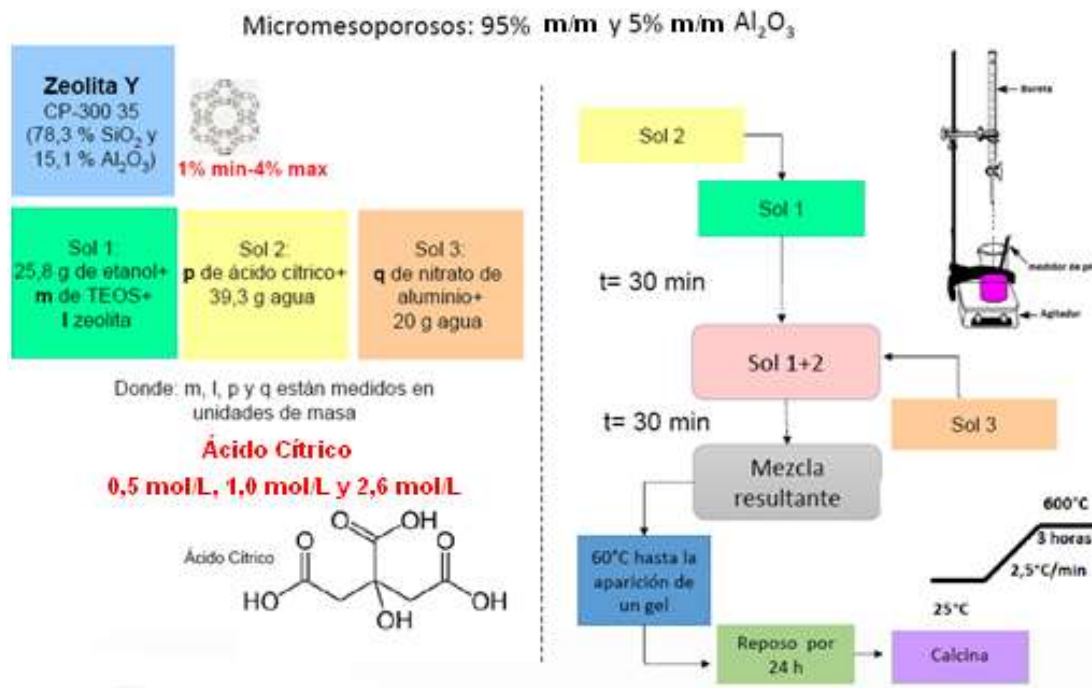
Microporous materials were synthesized by sol gel method, varying zeolite (1 and 4 % w/w) and citric acid concentration (0.5 and 2.6 mol/L). Solids were characterized by several techniques: N<sub>2</sub> adsorption, XRD and scanning microscopy. The materials obtained have a volume and porous distribution proportionality to the used acid concentration. Additionally, in this study the content of zeolite has a lower impact in the textural properties.

Keywords: micromesoporous, sol gel method, citric acid.

### Highlights

1. El método de síntesis propuesto genera diferentes tipos de materiales con propiedades texturales diversas dependiendo principalmente de la concentración de ácido cítrico usado en su preparación.
2. Las concentraciones de ácido cítrico 1,0 y 2,6 mol/L generan sólidos micromesoporosos que conservan la estructura zeolítica incorporada durante el método de síntesis.
3. La concentración de ácido cítrico 2,6 mol/L los mayores volúmenes y diámetros de poro, indicando que la concentración del ácido es una de las variables que más influye en el método propuesto.

## Resumen Gráfico / Graphic Abstract



### 1. Introducción

Las zeolitas son tamices moleculares inorgánicos, cristalinos, microporosos (poros <20 Å) que dadas sus propiedades, son ampliamente utilizados en la producción de detergentes, tratamiento de aguas, refinación del petróleo y en la petroquímica [1]. Entre éstas propiedades se pueden mencionar: acidez ajustable, capacidad de intercambio de cationes, estabilidad térmica e hidrotérmica, regenerabilidad, amplia área específica, entre otras; sin embargo, el tamaño de los microporos dificulta los fenómenos de transferencia de masa cuando los reactivos o los productos de interés son voluminosos, ya que son obstruidos por formación de coque [2]. Una estrategia para superar este tipo de problemas consiste en emplear materiales mesoporosos cuyos diámetros de poros están entre 20 y 500 Å; no obstante, resultan ser sólidos menos estables térmica e hidrotérmicamente y de mayor debilidad en sus propiedades ácidas [3].

Por lo tanto, se realizan esfuerzos en preparar tamices moleculares que combinen las ventajas de las zeolitas (acidez y estabilidad estructural) y de los mesoporosos (facilidades para la difusión)[4]. La literatura reporta [5] una variedad de nombres para estos sólidos, entre los que se pueden destacar los siguientes: materiales combinados, tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, micromesoporosos o zeolitas mesoporosas y están constituidos por al menos dos sistemas de poros integrados, el microporoso propiamente dicho y meso o macroporo según sea el interés del investigador. Las ventajas que ofrecen las zeolitas con estructura jerárquica de poros son: i) reducción de las limitaciones estéricas para la transformación de moléculas voluminosas, ii) incrementa la velocidad de difusión intracrystalina, iii) reduce la formación de coque, iv) maximiza la utilización del catalizador y v) modula la selectividad hacia el producto de interés [5].

Existen diversas rutas para sintetizar este tipo de sólidos. Algunos autores las clasifican en dos “top down” y “bottom up”[6].

Las “*top down*” son aquellas estrategias que se realizan posterior a la síntesis del material microporoso, como por ejemplo: la extracción de silicio o desaluminación. Las “*bottom up*” involucra la formación de micro y mesoporos mediante el uso de plantillas (duros o blandos). Los plantillas duros (exotemplantes) corresponden a sólidos añadidos a la mezcla de síntesis, estos pueden ser removidos por calcinación, ejemplo de ello carbón negro, nanotubos o nanofibras de carbón, entre otras. Por el contrario, los plantillas blandos (endotemplantes) interaccionan más con la mezcla precursora de la zeolita mediante enlaces covalentes, fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno o fuerzas electrostáticas. Estos son añadidos durante el crecimiento de la zeolita para crear el sistema de poros adicional, mientras que otros autores clasifican las rutas de síntesis en: 1) agente generador de mesoporosos (*Mesoporogen*): que consiste en la introducción de un template secundario (duro o blando) en el gel de síntesis precursor de zeolita, 2) libre de agente generador de mesoporosos (*Mesoporogenfree*) y 3) desmetalización (extracción de silicio o aluminio) [5].

Considerando que los ácidos carboxílicos son reconocidos como agentes precursores de porosidad cuando se sintetiza utilizando el método sol-gel [7], este trabajo describe la síntesis de materiales micromesoporosos, incorporando bajas cantidades de zeolita Y (entre 1 y 4%) a una solución precursora de sílice-alúmina, utilizando como template orgánico ácido cítrico en diferentes concentraciones. Una vez cristalizado y calcinado el material, se determinan sus propiedades fisicoquímicas mediante adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X de polvos cristalinos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

## 2. Metodología Experimental

### 2.1. Síntesis de los materiales micromesoporosos

Para realizar la síntesis de los diferentes materiales micromesoporosos, se planteó la generación de sólidos cuya composición química estuviese alrededor de 95% m/m SiO<sub>2</sub> y 5% m/m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a ésta base de cálculo y considerando la composición de la zeolita Y comercial CP-300(35) que equivale a (78,3 % SiO<sub>2</sub> y 15,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se determinó que la incorporación mínima de zeolita debe ser del 1% m/m y la máxima de 4%/m/m.

Basados en el método sol-gel, la polimerización de las especies se realizó utilizando ácido cítrico en diferentes concentraciones. La metodología propuesta para la síntesis de estos materiales consistió en la preparación de tres soluciones descritas a continuación:

Solución 1: 25,8g de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, JT Baker, 99% pureza) + **m** tetraetilortosilicato (TEOS, SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Aldrich, 98% pureza) + **I** Zeolita. Tapar la solución (agitar hasta homogenizar, medir pH).

Solución 2: **p** ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, Aldrich, ACS>99%) + 39,3g H<sub>2</sub>O (agitar hasta homogenizar, medir el pH). El valor de **p** dependerá de la concentración que se desee preparar el ácido. En este caso 2,6 ,1 ó 0,5 mol/L.

Solución 3: **q** Nitrato de Aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O, Aldrich, 98 % de pureza) + 20 g de H<sub>2</sub>O (agitar hasta homogenizar, medir el pH).

Los valores de **m**, **l** y **q** corresponden a valores en unidades de masa (g) que varían para cumplir con la premisa de sintetizar sólidos con 95% m/m SiO<sub>2</sub> y 5% m/m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Una vez preparadas las soluciones, se añade la solución 2 sobre la solución 1 por goteo (tiempo de adición de aproximadamente

20 minutos), bajo agitación constante manteniendo tapado el recipiente que contiene la solución 1 (con papel film). Luego de la adición se deja agitar 30 minutos. Pasado este tiempo, se adiciona la solución 3 a la mezcla anterior en aproximadamente 20 minutos (por goteo). Se mantiene tapada la mezcla. Se deja en agitación 30 minutos y se mide el pH. Se coloca la mezcla anterior en un baño de glicerina a 60°C con agitación, hasta la aparición de un gel. Se deja en reposo por 24 horas. El gel se calienta a partir de 25 °C con una velocidad de calentamiento de 2,5 °C/min hasta 600 °C, luego se mantiene esta temperatura por 3 horas con una corriente de aire de 600 mL/min. Así cada muestra quedará identificada como X MicroMesoporosojjM, donde: X corresponderá al porcentaje de zeolita contenido en el gel de síntesis y jjM será la concentración molar del ácido cítrico utilizado como templante orgánico durante el proceso sol-gel.

## 2.2. Caracterización Físicoquímica de los materiales micromesoporos

Para cuantificar las propiedades texturales, las muestras son desgasificadas durante 4 horas a 300 °C, luego, usando un sortómetro Micromeritics Tristar 3000, una vez las muestras se encuentren a temperatura ambiente, se adsorbe N<sub>2</sub> a temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C). Para discriminar entre micro y mesoporosidad se emplea el método del t-plot. Se estima el área específica con el modelo de Brunauer Emmett Teller (BET) [8] y para la distribución de tamaño de poro se recurre al método de Barrett Joyner y Halenda (BJH) [9] utilizando la rama de adsorción. El volumen total de poro se determina a la P/P<sub>0</sub> 0,98. Cada uno de los materiales se caracteriza utilizando un difractómetro marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, usando un ánodo de Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) a unas condiciones de 45 kV y 40 mA. Los patrones de difracción fueron tomados en el rango de 5° a 60° 2 $\theta$  a una velocidad de 0.139 °/s. Para la evaluación morfológica, se utiliza un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta FEG 250, las muestras fueron recubiertas con Au previamente.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Propiedades texturales de los materiales micromesoporosos

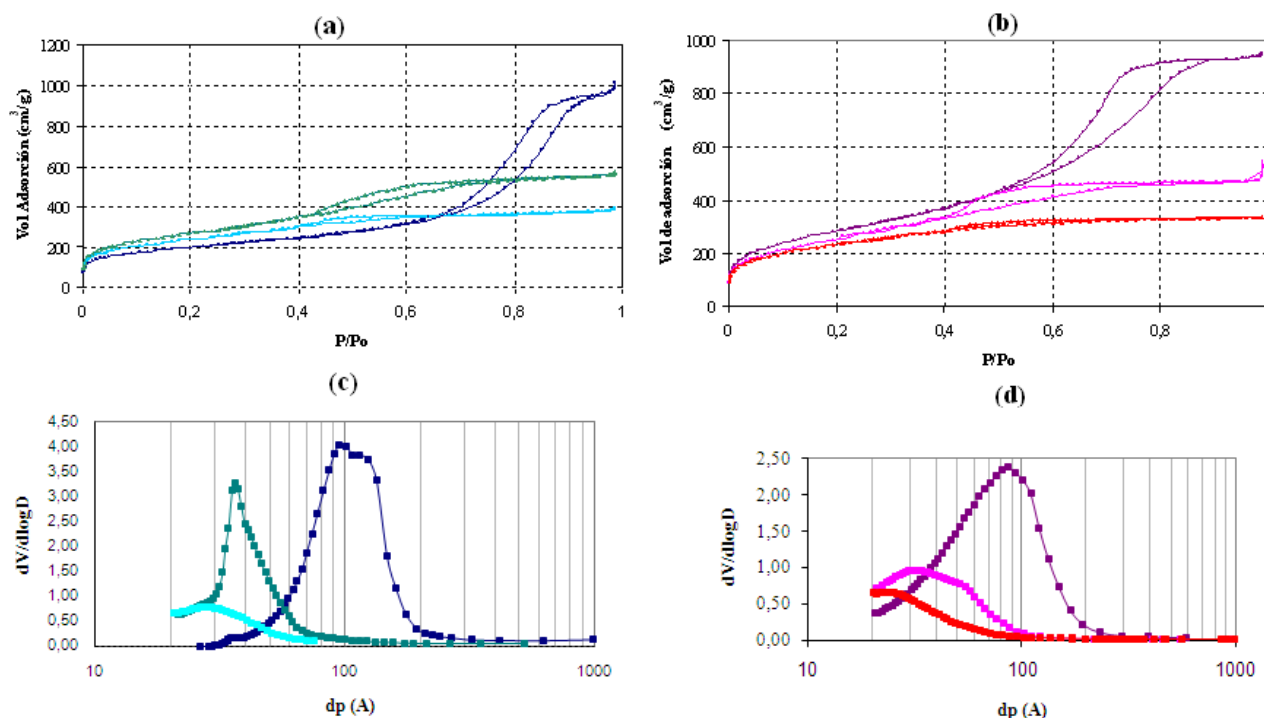
En la Figura 1, se presentan las isotermas y distribuciones de tamaño de poro por BJH, considerando la rama de adsorción de los sólidos obtenidos. Se puede observar, de manera general, que las isotermas son de tipo IV, según clasificación de la IUPAC[10], para los sólidos sintetizados con ácido cítrico cuyas concentraciones están entre 2,6 y 1,0 mol/L, indicando que existe mesoporosidad en los materiales obtenidos, mientras que para los sólidos sintetizados con concentraciones de ácido cítrico 0,5 mol/L se obtienen isotermas de tipo I.

En la Figura 1a y 1b se observa que los materiales presentan lazos de histéresis, cuyo ancho es proporcional a la concentración de ácido utilizada para la condensación de sílice-alúmina. Particularmente para los materiales sintetizados con ácido cítrico 2,6 mol/L, la histéresis es tipo H2, según la clasificación de la IUPAC[11], asociada a materiales formados por aglomerados o agregados cuyos tamaños y formas de poro no son uniformes, lo cual se observa en las Figuras 1c y 1d con amplias distribuciones de tamaños de poro. Es importante señalar, que el valor promedio de diámetro de poro se desplaza a números mayores, en la medida que se incrementa la concentración del ácido cítrico en la síntesis, éste valor se puede desplazar desde 26 Å a 87 Å con sólo cambiar la concentración del ácido cítrico de 0,5 mol/L a 2,6 mol/L respectivamente, así como también el volumen total de poro y el volumen mesoporoso, cuando el contenido de zeolita es de 4 %. Un resumen de la cuantificación de las propiedades se presenta en la Tabla 1

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los sólidos medidos por adsorción de N<sub>2</sub>.

Zeolita Y	AREA BET (m <sup>2</sup> /g)	AREA Micro (m <sup>2</sup> /g)	AREA Meso (m <sup>2</sup> /g)	Vol Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol micro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol meso (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (Å)
Zeolita Y	645	610	35	0,47	0,23	0,24	29
Muestra							
4 MicroMesoporoso 2,6M	708	214	494	1,53	0,06	1,47	87
4 MicroMesoporoso 1,0M	970	215	754	0,86	0,04	0,83	36
4 MicroMesoporoso 0,5M	854	798	56	0,59	0,31	0,28	26
1 MicroMesoporoso 2,6M	1035	181	854	1,45	0,01	1,43	56
1 MicroMesoporoso 1,0M	921	151	770	0,79	0,0004	0,79	34
1 MicroMesoporoso 0,5M	840	827	13	0,51	0,24	0,27	22

Cuando la concentración de zeolita disminuye al 1 % m/m, se mantienen las tendencias antes mencionadas, lo que indica que las propiedades texturales como: volumen total de poro y volumen mesoporoso se conservan prácticamente constantes cuando se comparan con su homólogo sintetizado a la misma concentración de ácido utilizando 4% de zeolita, lo cual podría atribuirse a lo estrecho del rango de estudio (entre 1 y 4%).



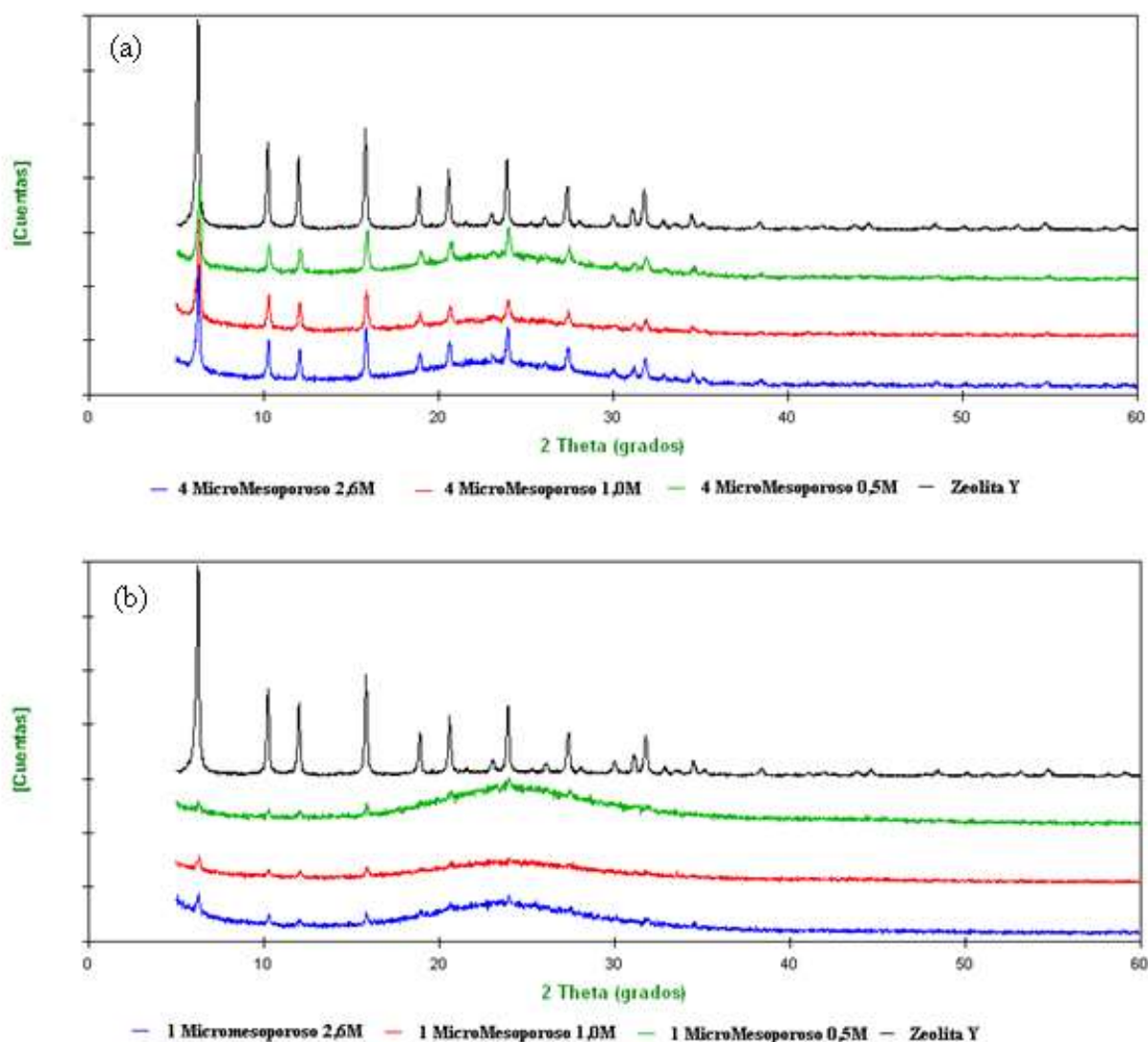
4 Micromesoporoso 2,6M | 4 Micromesoporoso 1,0M | 4 Micromesoporoso 0,5M | 1 Micromesoporoso 2,6M | 1 Micromesoporoso 1,0M | 1 Micromesoporoso 0,5M

**Figura 1.** Isothermas y distribuciones de tamaño de poro por BJH de los sólidos micromesoporosos (a) Isothermas de adsorción de los sólidos sintetizados con 4% m/m de zeolita (b) isothermas de los sólidos sintetizados con 1% m/m de zeolita (c) Distribución de tamaño de poro por BJH de los sólidos sintetizados con 4% m/m de zeolita (d) Distribución de tamaño de poro por BJH de los sólidos sintetizados con 1% m/m de zeolita.

### 3.2. Cristalinidad de los materiales Micromesoporosos

En la Figura 2a y 2b, se presentan los patrones de difracción de rayos X de cada grupo de sólidos (clasificados de acuerdo al contenido de zeolita incorporado en el gel de síntesis), donde se incluye el patrón de DRX de la zeolita Y comercial utilizada. Se evidencia la presencia de zeolita luego del proceso de síntesis realizado con ácido cítrico independiente de la concentración

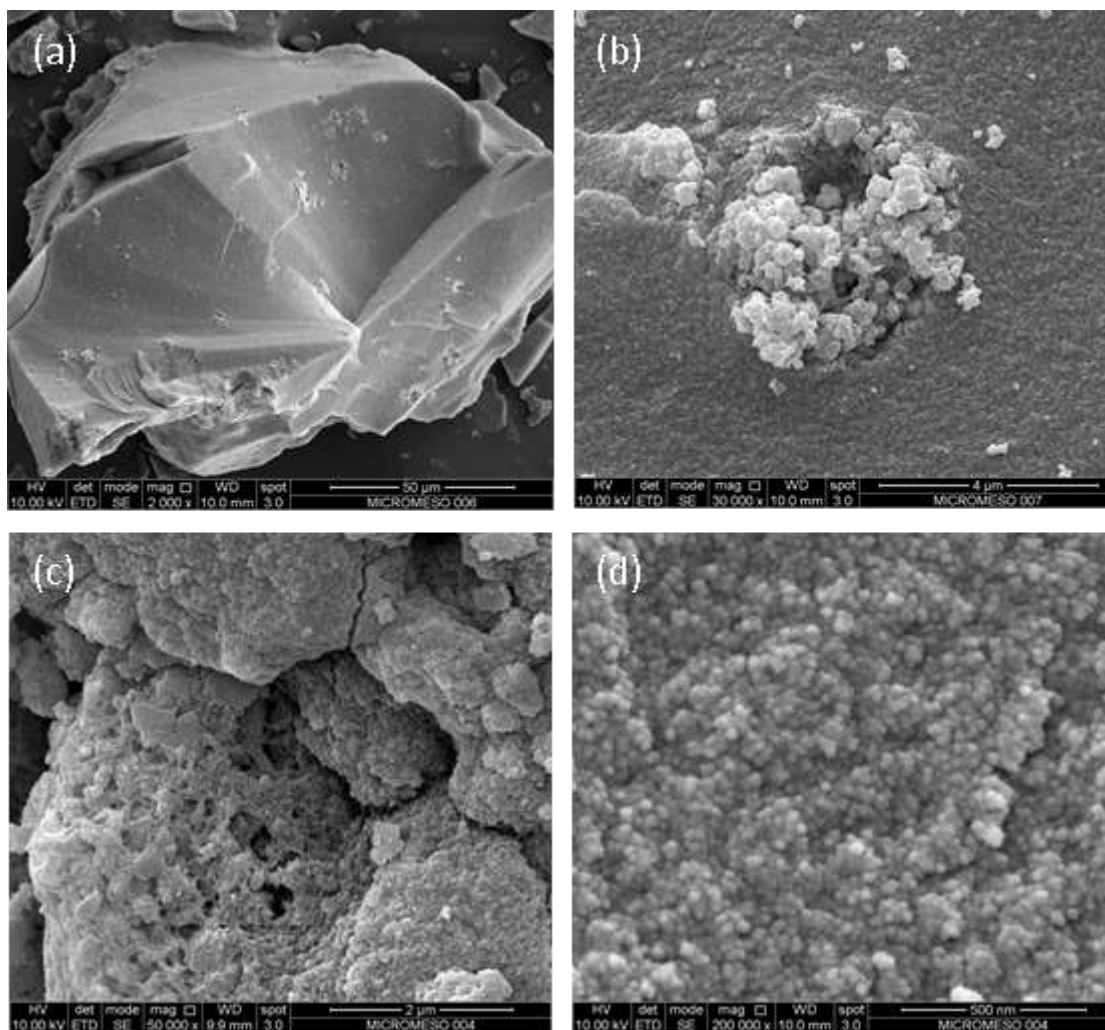
del mismo. Está reportado en la literatura [12] que la estructura de la zeolita Y colapsa en presencia de ácido; sin embargo, a concentraciones de 2,6 mol/L de ácido cítrico la estructura de la zeolita se preserva tal y como se observa al comparar el patrón de difracción de las muestras con el de la zeolita, donde se obtienen los máximos de difracción característicos de la zeolita Y (6,38; 10,23; 12,15; 18,88; 20,66; 27,40; 34,61 y 38,69  $2\theta$ ) con una señal poco intensa de material amorfo el cual puede estar asociado a la presencia de sílice o sílice alúmina. Es posible que el TEOS y el etanol hayan generado una esfera de coordinación alrededor del material cristalino que evitara la disolución del material en presencia del ácido cítrico. Resultados similares obtuvo Ishihara y col.[13], quienes utilizando una metodología de síntesis similar a la presentada en este trabajo, obtienen materiales micromesoporosos a partir de zeolita Y y  $\beta$  utilizando como ácido orgánico el ácido maleico.



**Figura 2.** Patrones de DRX de los sólidos MicroMesoporosos (a) DRX de los sólidos MicroMesoporosos con 4 % de zeolita (b) DRX de los sólidos MicroMesoporosos con 1 % de zeolita.

### 3.3. Morfología de los materiales Micromesoporosos

Con la finalidad de observar la morfología obtenida durante la síntesis de los materiales, se realiza un estudio por MEB. En la Figura 3 (a) se presenta una micrografía del material 4 MicroMesoporo 2,6 mol/L, donde se observan aglomerados de partículas compactas de tamaños que pueden alcanzar la centena de micras con morfología irregular, en la superficie de estos materiales se puede distinguir de manera aleatoria la presencia de zeolita Y rodeada de una morfología indefinida (Figura 3 b). No obstante, el estudio demuestra que ambas morfologías están íntimamente relacionadas. En otra sección de la muestra, se observa como este material indefinido recubre el material cristalino dando la apariencia de estructuras tipo “*coreshell*”, Figura 3 (c). La literatura reporta [14], que al sintetizar materiales jerárquicos aplicando una metodología similar, se pretende obtener zeolitas en el centro recubiertas de sílice alúmina. Las partículas del material indefinido observado tienen un tamaño menor a 30 nm, Figura 3 (d).



**Figura 3.** Micrografías de los sólidos MicroMesoporosos (a) aglomerado de partículas compactas (b) presencia de Zeolita Y (c) apariencia de estructuras tipo “*coreshell*” (d) partículas del material tamaño nanométrico.

#### 4. Conclusiones

El método de síntesis propuesto generan diferentes tipos de materiales con propiedades texturales diversas dependiendo de la concentración del ácido y de la zeolita utilizada. Las concentraciones de ácido cítrico 1,0 y 2,6 mol/L generan sólidos micromesoporosos que conservan la estructura zeolítica incorporada durante el proceso de síntesis. La concentración de 2,6 mol/L de ácido cítrico genera mayores volúmenes y diámetros de poro, indicando que la concentración de ácido es una de las variables que más influye en el método propuesto. La concentración de ácido cítrico de 0,5 mol/L genera principalmente microporos tal y como lo describen las isothermas de los sólidos. En el rango estudiado de porcentaje de zeolita, no se logra definir su influencia en las propiedades micromesoporosas de los sólidos sintetizados.

#### Agradecimientos

A los laboratorios de RIIIE, PDVSA-Intevep.

#### Referencias

1. T. Degnan; *Studies in Surface Science and Catalysis* 170 (2007) 54-65.
2. C. Chirstensen, K. Johannsen, E. Törnqvist, I. Schmidt, H. Topsøe, C. Chirstensen; *Catalysis Today* 128 (2007) 117-122.
3. J. Cejka, S. Mintova; *Catalysis Reviews* 49 (2007) 457-509.
4. A. Ishihara; *Fuel Processing Technology* 194 (2019) 1-37.
5. R. Bai, Y. Song, Y. Li, J. Yu; *Trends in Chemistry* 93 (2019) 358-367.
6. K. Li, J. Valla, J. García; *ChemCatChem* 6 (2014) 46-66.
7. H. Dislich, P. Hinz; *Journal of Non Crystalline Solids* 48 (1982) 11-16.
8. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller; *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
9. E. Barret, L. Joyner, P. Halenda; *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.
10. G. Leofanti, M. Padovan, G. Toola, B. Venturelli; *Catalysis Today* 41 (1998) 207-209.
11. L. Johnson, C. Killian, M. Brookhart; *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 6414-6415.
12. G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez en *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, (2000).
13. A. Ishihara, K. Inui, T. Hashimoto, H. Nasu; *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 81-90.
14. A. Ishihara, K. Kimura, A. Owaki, K. Inui, T. Hashimoto, H. Nasu; *Catalysis Communications*, 28 (2012) 163-167.