

ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS CATALÍTICAMENTE ACTIVOS OBTENIDOS USANDO EL BIOPOLÍMERO QUITOSANO COMO AGENTE FORMADOR DE POROS.

E. Alexis Hidrobo^{*1} Jaime Retuert² Paulo Araya²

¹ Colegio de Ciencias e Ingeniería, USFQ.

² Centro para la Investigación Multidisciplinaria Avanzada en Ciencia de los Materiales (CIMAT) y Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Resumen

Este trabajo presenta la síntesis, y caracterización parcial, de aluminosilicatos mesoporosos obtenidos a partir de un xerogel híbrido organo-inorgánico, utilizando el biopolímero quitosano conjuntamente con un proceso de tratamiento hidrotermal como herramientas de modelación estructural. Mediante comparación con las características de su contraparte blanco, que carece de quitosano, se establece el papel del biopolímero como generador de mesoporosidad y estabilizador de la red.

Mediante la reacción de craqueo catalítico de Cumeno se determina que el material posee, a diferencia del material preparado sin quitosano, grupos ácidos con buena estabilidad hidrotermal. Esto hace que pueda ser considerado como un potencial catalizador para la transformación de moléculas de gran tamaño.

Palabras Clave. Mesoporos, aluminosilicato, quitosano, acidez, estabilidad hidrotermal.

Introducción

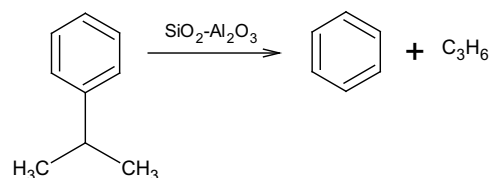
Las zeolitas son probablemente los materiales de mayor uso como catalizadores industriales, ya sea en refinación de petróleo, petroquímica y síntesis orgánica para la producción de química fina. Esta versatilidad se debe a sus extraordinarias propiedades de selectividad, acidez y capacidad de adsorción. Sin embargo, debido al tamaño de sus canales, las zeolitas presentan problemas de difusión de especies, pudiendo “transformar” solamente aquellas moléculas con tamaños en el rango de 5 a 15 Å. Esto hace que presenten una limitación importante para aplicaciones que implican el uso de moléculas de mayor tamaño [1,2].

Durante los últimos años los investigadores persiguen obtener materiales mesoporosos, que posean diámetros de poro entre 20 a 200 Å, lo que permite trabajar con moléculas de tamaños mayores. Estos materiales, con una morfología controlada, tienen usos potenciales en catálisis, procesos de separación (mallas moleculares) y cromatografía [3].

Dentro de esta perspectiva, se han obtenido sílicas, alúminas, y sílica-alúminas mesoporosas utilizando aminas, surfactantes, polímeros y copolímeros en bloque como agentes de modelación estructural [4-6]. Una vez realizada la calcinación, el material final se obtiene con un tamaño de poro que, en forma general, está en relación con las dimensiones de la estructura orgánica utilizada como modelador (template).

El presente trabajo se enmarca dentro de esta línea de investigación acerca de materiales mesoporosos; a diferencia de los estudios reportados por otros autores, en esta investigación se utiliza el biopolímero quitosano como agente modelador estructural, y es un complemento a estudios realizados por nosotros anteriormente

[7]. En el presente se reportan las actividades catalíticas de nuestros materiales para la reacción de craqueo del cumeno, molécula orgánica usada comúnmente como un indicador de actividad. Es conocido que una vez que la molécula de cumeno se rompe por acción del soporte catalítico, se obtienen benceno y propileno, tal como lo indica la reacción [8]:



Materiales y métodos

1.1 reparación de la Solución de Quitosano.

Inicialmente se prepara una solución de ácido fórmico al 5 %. Se toma el quitosano en la cantidad adecuada para obtener una solución al 1 % en ácido (1 g de quitosano por 100 ml de solución del ácido). El sistema se deja agitar durante toda una noche o hasta lograr la máxima disolución del quitosano (se observan pocos grumos en el seno del líquido). Al día siguiente se filtra al vacío con un embudo poroso de filtración lenta para retener las impurezas con que viene el quitosano y los grumos formados por quitosano no disuelto. La solución que se obtiene después del filtrado es la que se utiliza en todas las síntesis en donde se encuentra involucrado el quitosano.

1.2 Preparación del Composito SAQ

La síntesis consiste en dos etapas: La primera de ellas es la síntesis del composito; la segunda etapa es su estabilización mediante tratamiento hidrotermal.

Para la primera etapa se disuelven 30 g de nitrato de aluminio en 20 g de agua destilada. Para obtener pH 1 se añaden gotas de HNO₃. La solución se agita a 300 rpm. Paso seguido se añaden 13.6 g de tetraetil-ortosilicato (TEOS) gota a gota y manteniendo la agitación. Una vez que todo el TEOS se ha adicionado se mantiene la agitación durante una hora adicional. A continuación se añaden 20 ml de la solución de quitosano preparada previamente. Conforme aumenta la viscosidad del sistema se aumenta la agitación hasta llegar a las 500 rpm, continuando la agitación durante una hora. Seguidamente se adicionan gotas de NH₄OH hasta obtener el pH de precipitación del sistema (pH=10). El material se deja secar durante toda la noche bajo condiciones ambientales, y luego se procede a lavar con abundante agua destilada y finalmente con etanol.

En la segunda etapa la muestra se separa en dos partes: La primera se calcina a 550 °C durante 12 horas, mientras que la segunda se somete a tratamiento hidrotermal en un reactor de acero, provisto de un vaso de teflón, a 150 °C durante 24 horas [7]. Una vez tratado, el material se filtra, se lava con agua destilada hasta pH 7 y finalmente se seca. La calcinación del material seco se efectúa calentando con un gradiente de 10 °C/min hasta 550 °C temperatura que se mantiene durante 12 horas.

1.3 Reacción de craqueo de cumeno.

La reacción se realiza en un reactor convencional de lecho fijo operado bajo condiciones diferenciales. La carga de catalizador es de 100 mg, su activación se realiza a 350 °C con un flujo de nitrógeno de 1 ml/s durante 30 minutos. La temperatura de la reacción es 175 °C. Los productos de reacción se analizan en un cromatogaro de gases H.P. provisto de un detector de conductividad térmica. Los productos de la reacción se determinan cada 10 minutos hasta completar 2 horas.

Resultados y discusión

Las propiedades texturales de las muestras se indican en la tabla 1. Las distribuciones de poro señalan que tanto los sólidos obtenidos con quitosano como la muestra que carece del polímero (muestra blanco) son mesoporosas. Sin embargo cuando las muestras se someten a tratamiento hidrotermal (TH) se observa un aumento substancial en el tamaño de poro (al doble), y en consecuencia una disminución en el área superficial. Es importante observar que esta disminución es mayor para la muestra blanco que para el aluminosilicato que contiene quitosano, esto indica que la presencia del biopolímero hace que la red en formación sea más estable hacia las condiciones hidrotermales.

La unión entre las especies quitosano-silice probablemente ocurre a través de los grupos amino o amido residual del quitosano y los grupos silanol de la red en formación como lo indica la figura 1. De esta manera, la red se forma mediante reacciones de hidró-

lisis y condensación sucesivas, para posteriormente densificarse alrededor de microdominios de quitosano.

Muestra	Área sup. m ² /g	Diám. Poro Å	Act. Relat. craqueo
ZSM-5	402	microporos	0.87
LZY-84	617	microporos	1
SAQ	573	50	0.35
SAQ-TH	433	100	0.13
SA Blanco	487	32	0.31
SA Blanco-TH	296	66	0.025

TH: Tratamiento hidrotermal durante 24 h a 150 °C.

Tabla 1. Propiedades texturales y Actividades relativas en el craqueo catalítico de cumeno para Aluminosilicatos mesoporosos y zeolitas ZSM-5 y LZ-84.

En vista de lo anterior, la red obtenida presenta buena estabilidad hacia las condiciones hidrotermales; lo cual, como se verá más adelante, se refleja en la actividad de la muestra.

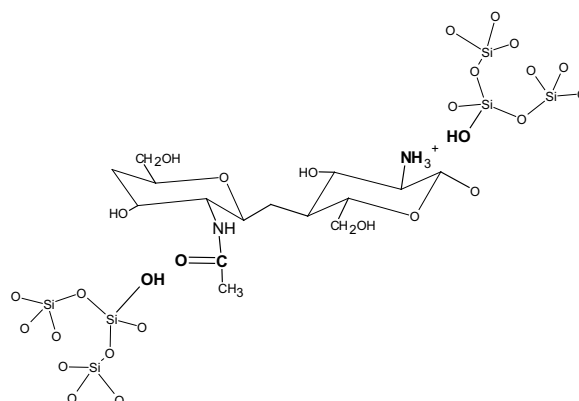


Figura 1. Interacción entre el quitosano y las especies de red en formación.

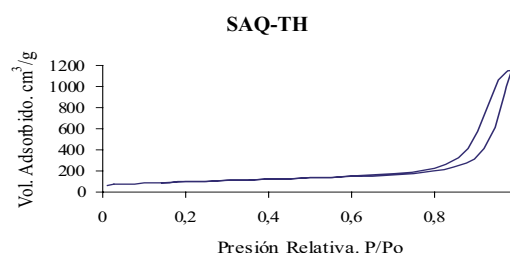


Figura 2. Isothermas de adsorción de nitrógeno para el aluminosilicato mesoporoso después de someterse a TH durante 24 h a 150 °C.

La isoterma de adsorción-desorción de la muestra una vez sometida al TH se indica en la figura 2. Como se observa, esta presenta el típico loop de histéresis que se obtiene debido a la condensación capilar, y que corresponde a una combinación entre las isothermas tipo IV-H2, que se encuentran en materiales con poros interconectados, y las isothermas tipo IV-H3, que

normalmente se asigna a materiales con poros en forma de ranura. La adsorción a presiones relativas bajas se incrementa rápidamente, lo que sugiere que una pequeña cantidad de microporos se encuentra presente. La forma irregular de las isothermas, con loop de histéresis en el rango 0.6-0.8 de presiones parciales, indica que el tamaño de los poros no es uniforme y que su diámetro promedio es grande [9].

Con el fin de determinar la estructura de las muestras y saber si presentan algún grado de orden se determinó su patrón de difracción. Como se observa en la figura 3, la muestra después del tratamiento hidrotermal presenta la típica curva que corresponde a los sólidos amorfos. Sin embargo, es importante recalcar que el material no presenta ningún signo de cristalinidad previo al tratamiento. Estos signos son claros indicadores que el proceso de formación de la red alrededor del quitosano, para obtener la estructura mesoporosa, se lleva a cabo de una manera desordenada; tal como ocurre en aquellos casos de formación de sílice o sílice-alumina sin la presencia de un director estructural o template del tipo surfactante [6,7].

En la literatura se encuentran diversas rutas alternativas para la síntesis de materiales mesoporosos que consisten en el empleo de moléculas no-surfactantes como moldes. Con este fin se ha empleado compuestos orgánicos como gelatina [10] y D-glucosa, que pueden ser removidos por extracción con solvente o calcinación. Consideramos que el quitosano puede incluirse en este grupo de moléculas molde, alrededor de la cual la red se estructura mediante reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación [11]. Lo anterior nos lleva a establecer que el uso del término “agente formador de poro” es más apropiado que el de template o director estructural.

En lo que a la actividad catalítica se refiere, la tabla 1 muestra que las zeolitas (ZSM-5 y LZY-84) son supremamente activas hacia el craqueo del cumeno. Los aluminosilicatos obtenidos con quitosano y los aluminosilicatos blanco tienen actividades relativas muy parecidas entre sí, y que son de alrededor de un tercio de las actividades presentadas por las zeolitas.

Cuando los materiales se someten a proceso hidrotermal durante 24 h a 150 °C se observa que las actividades hacia la obtención de benceno varían en forma importante. La parte inferior de la tabla 1 muestra que los aluminosilicatos que fueron sintetizados con quitosano presentan mayor actividad después del TH que aquellos que carecen del quitosano. Como ya se discutió anteriormente, se cree que esto se debe a que en los materiales que contienen quitosano la red inorgánica se densifica en torno a pequeños dominios del polímero. En los materiales que carecen del quitosano en cambio, el aluminosilicato primario sufre los procesos de disolución/reprecipitación que reestructuran la red, de tal forma que el Al tetraédrico es promovido fuera de la red y por la tanto la formación de los sitios ácidos Brønsted se desfavorece. Así, la actividad de los aluminosilicatos sin quitosano es menor que aquellos en donde la red está

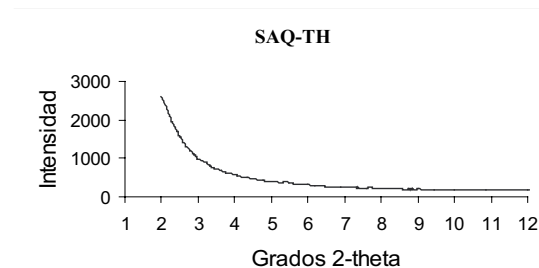


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X para el aluminosilicato mesoporoso obtenido usando quitosano como agente formador de poros.

ligada al polímero y en donde los sitios ácidos se encuentran protegidos hacia las condiciones hidrotermales.

Con base en lo discutido, en este trabajo se establece que es posible obtener aluminosilicatos mesoporosos utilizando el biopolímero quitosano conjuntamente con un proceso de tratamiento hidrotermal como herramientas de modelación estructural.

Se considera que estos materiales tienen gran importancia, ya que mediante una síntesis muy simple, obtenida mediante precursores de Si y Al de fácil acceso, se logra producir materiales que presentan acidez tipo Brønsted estable a condiciones hidrotermales drásticas (24 h a 150 °C). Esto último se determinó mediante la reacción de craqueo de cumeno, que permite establecer que el aluminosilicato sintetizado utilizando quitosano como agente modelador de poros presenta una actividad de alrededor del 10 % en comparación con una zeolita comercial ácida como la zeolita Y ultra estable, conocida como LZY-84. Esta actividad, a su vez, es cuatro veces mayor que la del aluminosilicato sintetizado sin usar el polímero.

Finalmente, se debe decir que el uso de estos materiales puede extenderse hacia el craqueo de moléculas de tamaños mayores debido a que presentan diámetros de poro dentro del rango de los 100 Å y con volúmenes de poro sobre los 0.6 cm³/g, lo cual aumenta su interés hacia posibles aplicaciones de carácter industrial.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de los proyectos Fondecyt 8000015 y 1010525.

Referencias bibliográficas

1. Corma, A. 1997. Chem. Rev, 97. 2373.
2. Biz, S y Ocelli, M.L. 1998. Catal. Rev. Sci. Eng, 40. 329.
3. Yu. Ch.; Tian, B.; Fan, J.; Stucky, G.D.; Zhao, D. 2001. Chem. Commun, 2726.
4. Yang, Ch.; Zibrowius, B.; Schüth, F. 2003. Chem. Commun, 1772.
5. Sun, Y.; Han, Y.; Yuan, L.; Jian, Ma. D.; Xiao, F-S. 2003. J. Phys. Chem. B, 107. 1853.

6. Hidrobo, A.; Retuert, J.; Araya, P. 2003. J. Chil. Chem. Soc, 48. 3.37.
7. Hidrobo, A.; Retuert, J.; Araya, P. Wolf. E. 2003. J. Por. Mat, 10. 231.
8. Bond. G.C.; López Agudo. A.; Ratnasamy. P.; Parera. J.M. 1985. *Centros Metálicos y Centros Ácidos en Catálisis Heterogénea*. Primera Edición. Universidad de Concepción. Concepción. Chile, pp. 146.
9. Satterfield . Ch. 1991. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Segunda Edición. Mc. Graw-Hill. USA, pp. 39-42.
10. Retuert. J.; Quijada. R.; Arias. V. 1998. Chem.. Mater, 10. 3923.
11. Retuert. J.; Quijada. R.; Arias. V.; Yazdani-Pedram. M. 2003. J. Mater. Res, 18. 2. 487.