

SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA ZEOLÍTICA DE TIPO Y SOPORTADA EN α -ALÚMINA: EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA ESTRUCTURA

SYNTHESIS OF Y-TYPE ZEOLITE MEMBRANE SUPPORTED IN ALPHA-ALUMINA: EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE

Ana P. Araújo^{1*}, Meiry G.F. Rodrigues¹

(1) Universidad Federal de Campina Grande, Unidad académica de Ingeniería Química, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58.429-970 Campina Grande - Brasil

*autor de contacto (e-mail: annpawla@yahoo.com.br)

Recibido: 30/03/2011 - Evaluado: 30/05/2011 - Aceptado: 16/08/2011

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la preparación de una membrana zeolítica (Y/ α -alúmina) utilizando el método de crecimiento secundario con semilla. La zeolita Y fue sintetizada utilizando el método hidrotérmico. El soporte cerámico (α -alúmina) fue preparado a través de la técnica de conformación de post cerámico y sinterizada a 1200°C/1h. Los materiales se caracterizaron por espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB). La formación de una película zeolítica homogénea sobre la superficie de soporte cerámico se observó a partir de los difractogramas de rayos x y de las imágenes obtenidas por MEB. El proceso de tratamiento térmico presentó evidencias de que hubo modificaciones en las estructuras de la membrana zeolítica.

ABSTRACT

This work it was carried out the preparation of a zeolite membrane (Y/ α -alumina) using the method of seeded secondary growth. The zeolite Y was synthesized via a hydrothermal method. The ceramic support (α -alumina) was obtained using the technique of powder conformation being sintered at 1200°C/1h and characterized by XRD and materials were characterized by fluorescence spectroscopy X-ray energy dispersive (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The zeolite membrane was submitted to thermal treatment and characterized by XRD. The formation of a homogeneous zeolite film on the surface of the ceramic could be observed from the x-ray diffraction patterns and also from the images obtained by SEM. The heat treatment process provided evidence that there were changes in the structure of zeolite membrane.

Palabras clave: zeolita; membrana; tratamiento térmico; síntesis

Keywords: zeolite; membrane; thermal treatment; synthesis

INTRODUCCIÓN

Dentro de las membranas inorgánicas microporosas, las membranas zeolíticas constituyen una tecnología prometedora para procesos de reactores catalíticos con membranas, donde la integración de la separación con la reacción catalítica puede mejorar la conversión de la reacción o su selectividad. También son útiles para micro-reactivos, sensores, electrodos, etc. Las membranas zeolíticas tienen ventajas por las propiedades únicas de las zeolitas (alta cristalinidad, estructura bien ordenada, poros con tamaños moleculares, estabilidad térmica y resistencia al medio corrosivo, para expandir el ataque microbiológico) cuando son utilizadas en configuraciones de películas. Esto torna la membrana zeolítica una alternativa atractiva para la separación de compuestos, cuyos componentes presentan adsorción o diferencias de tamaño, las que son difíciles de tratar utilizando membranas poliméricas u otra técnica de separación convencional (Shuang *et al.*, 2005; Vilaseca *et al.*, 2003).

En los últimos 25 años ha habido un gran desarrollo en el campo de membranas zeolíticas, lo que se refleja en el aumento del número de patentes y artículos relacionados con este tipo de membranas (Coronas & Santamaria, 2004; Caro & Noack, 2008). Las membranas zeolíticas son preparadas comúnmente a través de la síntesis hidrotérmica, que conduce al crecimiento de una película de zeolita sobre un soporte poroso. En este caso el soporte cerámico entra en contacto con el gel precursor de la zeolita, en una autoclave, a una determinada temperatura, por cierto tiempo y en condiciones adecuadas, los cristales crecen para formar una capa relativamente continua de zeolita (Titus, 2006). A pesar del éxito de este método para preparar membranas zeolíticas, la incorporación de los cristales de forma uniforme en la superficie de la membrana es complicada, y como consecuencias adicionales la membrana obtenida puede presentar defectos (Coronas & Santamaria, 1999). El método secundario de crecimiento, similar a la síntesis hidrotérmica también es ampliamente utilizado para sintetizar membranas zeolíticas (Titus, 2006). Este método consiste de dos etapas: la primera etapa consiste en sembrar la superficie de soporte con cristales de zeolita, cuando es utilizado el proceso de fricción (Rubbing), que se basa en una deposición manual de cristales de zeolita en la forma de polvo sobre la superficie de soporte; las semillas crecen en una segunda etapa, a través de la síntesis hidrotermal. Este método ha sido ampliamente utilizado en la preparación de membranas zeolíticas NaA y modernita (Casado *et al.*, 2003; Navajas *et al.*, 2002).

La estabilidad térmica es importante porque la mayoría de los procesos de reacción o separación se realizan a altas temperaturas. Bajo ciertas condiciones de la atmósfera, la estabilidad térmica del soporte cerámico puede ser modificada. A una temperatura particular la membrana zeolítica es térmicamente estable, esto significa que sus propiedades, tales como estructura y resistencia mecánica, especialmente la estructura del poro, se puede modificar o no (Wei *et al.*, 2006).

La preparación de las membranas zeolíticas es un área reciente, de alto impacto tecnológico, y ha sido muy estudiada en los últimos años (Coronas & Santamaria, 2004; Caro & Noack, 2008), pero la interpretación de las modificaciones estructurales después del tratamiento térmico representa aún un desafío. Por este motivo, el objetivo de este trabajo es investigar las modificaciones ocurridas en las membranas zeolíticas (Y/a-alumina) después del tratamiento térmico.

EXPERIMENTO

Síntesis de la Zeolita Y: La Zeolita Y fue preparada utilizando el método de síntesis hidrotérmica por la modificación del procedimiento descrito en la literatura (Guillou *et al.*, 2009). Para la obtención de 500g de gel de composición química: $6\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 7\text{SiO}_2 : 165\text{H}_2\text{O}$, fueron preparadas dos soluciones: la solución A (fuente de silicio) y la solución B (fuente de aluminio). Para la preparación de la solución A, se pesó 47,05g de hidróxido de sodio (NaOH, Merck), se transfirió a un Beaker, y se adicionó 279,47g de agua destilada; entonces se agregó lentamente 54,41g de sílice amorfa (SiO_2 , aerosil 200, Degussa) y se dejó la solución agitándose 6 horas hasta su completa disolución. Para la preparación de la solución B, se pesó 4,69g de hidróxido de sodio (NaOH, Merck) y se disolvió en 20ml de agua destilada; luego se adicionó 21,21g de aluminato de sodio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Riedel-de Haen). La

solución B fue adicionada gota a gota en la solución A, homogenizándose por medio de agitación mecánica a una temperatura ambiente, de tal forma que se obtuviese un gel uniforme de coloración blanca. El gel permaneció en reposo 24 horas, en donde ocurre el envejecimiento. Posteriormente el gel fue colocado en una autoclave de acero inoxidable y llevado a estufa, donde permaneció por 3 días a una temperatura de 95°C (tratamiento hidrotérmico). Después de ese periodo se retiró la muestra de la estufa y se verificó el pH (13) y en seguida se filtró a vacío y se llevó a un pH neutro (se utilizó agua destilada para ayudar en la filtración). La muestra fue entonces llevada a la estufa para el proceso de secado a una temperatura de 60°C, por un periodo de 24 horas. Después de ese proceso la muestra fue triturada en un mortero y cernida (malla 200) para posterior caracterización.

Síntesis del Soporte (α -alúmina): Se prepararon 200ml de la solución con la siguiente composición: 40% de alúmina (Al_2O_3); 0,2% de ácido para-aminobenzóico (PABA); 0,5% de lubricante - ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) y 59,3% de alcohol etílico (CH_3CH_2OH). Se molió el compuesto durante 1 hora en un molino de bolas y luego se colocó en la estufa durante 24 horas a 60°C; se humedeció con 7% de agua, se dejó reposar un día. Se pesó 3g del material, se colocó en un molde y se prensó. El material prensado fue sometido a sintonización a 1200°C durante una hora. El soporte cerámico (α -alúmina) obtenido poseía la siguiente configuración: 3,6mm de espesor y 26,6mm de diámetro.

Síntesis de la membrana zeolítica Y: Se utilizó el método de fricción (Rubbing) para obtener la membrana zeolítica (Titus, 2006). Toda la superficie del soporte fue friccionada con partículas de zeolita NaY preparada anteriormente, como forma de implantar la nucleación de las semillas. En una autoclave que contenía el gel de la síntesis con la misma composición química de la zeolita NaY, se sumergió el soporte con las semillas. La síntesis hidrotérmica para el crecimiento de la película zeolítica sobre la superficie del soporte ocurrió a 95°C por 24 horas. La Figura 1 representa el flujograma general de las etapas realizadas para desarrollo de este trabajo.

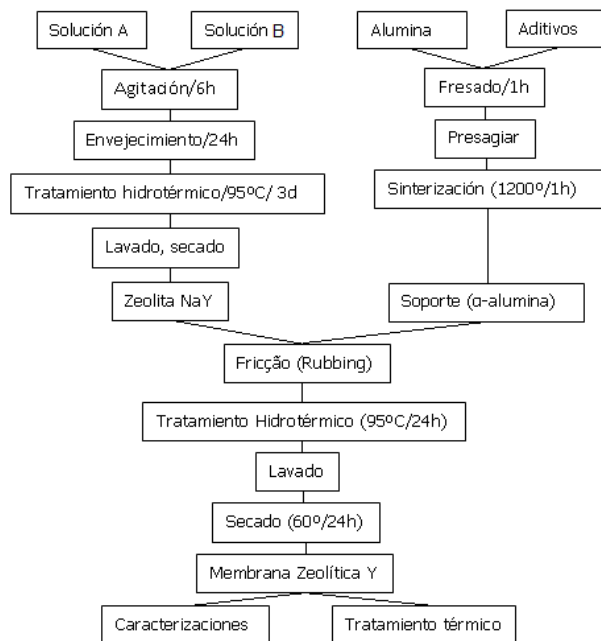


Fig. 1: Flujograma de las etapas realizadas en este trabajo.

Difracción de Rayos x (DRX): Los datos de las muestras fueron recogidos a través de un difractómetro Shimadzu XRD-600 con radiación $CuK\alpha$, tensión de 40KV, corriente de 30mA, tamaño del paso de 0,020 2 θ y tiempo por

paso de 1,000s, con velocidad de barrido de $2^\circ(2\theta)$ /min, con ángulo 2θ recorrido de 0° a 50° . La cristalinidad de las muestras fue calculada con la ayuda del Software XRD-6000/7000 vers. 5.21: main.

Microscopía Electrónica de barrido (MEB): Las micrografías de las muestras fueron obtenidas a través de un microscopio electrónico de barrido (marca FEI, Quanta 200 FEG).

Espectroscopía de rayos x por energía dispersiva (EDX): Las composiciones de las muestras fueron analizadas en un espectrómetro EDX-700 Shimaqdu.

Tratamiento térmico: La membrana zeolítica Y fue sometida al ensayo de resistencia térmica con el fin de evaluar su estabilidad. La muestra fue tratada térmicamente en horno mufla a 200°C , 300°C , 500°C y 600°C , durante 1 hora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales sintetizados

Difracción de Rayos X: Para determinar la calidad y pureza de las membranas zeolíticas sintetizadas, se llevan a cabo variadas técnicas experimentales y procedimientos, muchos de las cuales se utilizan en caracterización de catálisis. Así el análisis de difracción de rayos x de las membranas zeolíticas es convencionalmente utilizado para identificar el tipo de zeolita, la proporción del material amorfo y las impurezas, y la orientación preferencial de los cristales. Resultados de DRX para las muestras; Zeolita NaY, soporte cerámico (α -alúmina), y membrana zeolítica, son mostrados en la Figura 2.

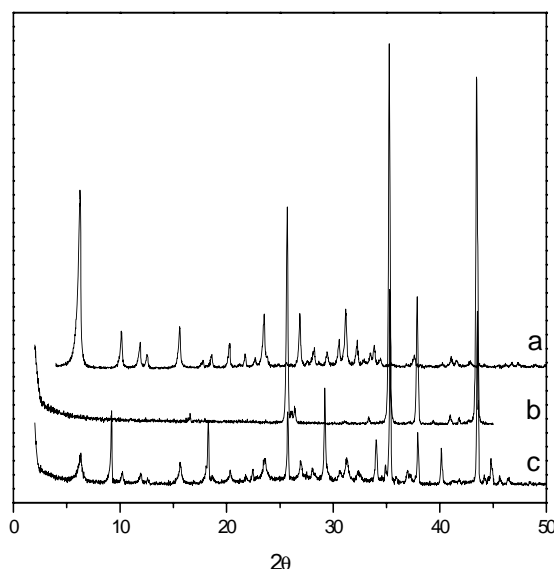


Fig. 2: Difractograma de rayos-X de las muestras (a) Zeolita NaY (b) soporte Cerámico (α -alúmina) y (c) membranas zeolíticas Y

Se observa en la Figura 2a que la Zeolita NaY presentó todos los picos característicos de la estructura zeolita Y, en un intervalo de $2\theta = 5$ a 35° , confirmando la formación de la zeolita Y, de acuerdo con lo reportado por Hriljac *et al.* (1993). Se verifica en la Figura 2b la formación de los picos característicos de óxido de aluminio en la región correspondiente a $2\theta = 25-45^\circ$, comprobando que la muestra posee la estructura cristalina de la α -alúmina. No fue observada la presencia de picos adicionales. Este resultado está de acuerdo con los resultados encontrados en la literatura (Dong *et al.*, 2000).

Se compararon los picos obtenidos a partir del difractograma de rayos-X de la membrana zeolítica (Figura 2c) con los de la zeolita Y (Figura 2a) y soporte cerámico (α -alúmina) (Figura 2b), observándose la presencia de fases cristalinas de zeolita Y y soporte cerámico (α -alúmina) presentando tamaño medio de cristalito de cerca de 30,29 nm. Para el cálculo del tamaño de cristalito se utilizó software XRD-6000 V.4.4 Main.

Se ha indicado en la literatura (Boudreau *et al.*, 1999), que en la síntesis de zeolita crecen semillas de cristales a partir del inicio de la síntesis, además de que la inclusión es observada durante la nucleación; ambos procesos, de nucleación y crecimiento, ocurren simultáneamente. Para el caso particular de la película de zeolita, el sembrado del soporte es analizado por ser un tratamiento eficaz para mejorar la calidad y la reproducibilidad de la síntesis de la membrana (Boudreau *et al.*, 1999). Este método involucra dos etapas: (i) sembrado de la superficie de soporte con semillas de cristales de zeolita y (ii) el crecimiento de las semillas de zeolitas por síntesis hidrotérmica.

Microscopía Electrónica de Barrido: La Figura 3 muestra la imagen de la sección fracturada obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), de la membrana zeolítica antes del tratamiento térmico. Es posible observar la formación de una película zeolítica de cerca de 42,7 μm en el parte superior del soporte (I), en (II) se observa la formación de una interface soporte/película zeolítica con cerca de 3,36 μm y en (III) la morfología del propio soporte (alfa-alúmina). La película zeolítica posee partículas de formato alargado (tipo bastones) con geometría uniforme en toda el área barrida; el soporte posee partículas de formatos ligeramente redondeados con gran diversificación de tamaños; no fue observada la presencia de impurezas.

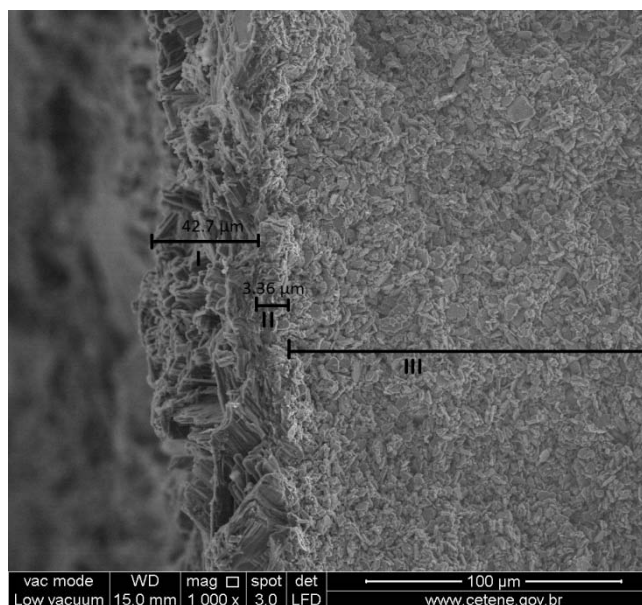


Fig. 3: Micrografía de la sección transversal de la membrana zeolítica (Zeolita Y/ α -alúmina)

Como el método utilizado en la preparación de las membranas fue el de fricción de semillas de zeolita Y en la superficie, probablemente el crecimiento de los cristales en el interior de los poros del soporte fue limitado hasta cierto punto formando la interface zeolita/soporte. Esto es debido a que en la superficie externa se formó una capa zeolítica uniforme; los cristales de zeolita Y que allí fueron sembrados crecieron en una segunda etapa mediante la síntesis hidrotérmica.

Espectroscopía de rayos x por energía dispersiva (EDX): La composición química de los materiales sintetizados están descritos en la Tabla 1.

Tabla 1: composición química en la forma de óxidos de las muestras: zeolita Y, soporte (α -alúmina) y membrana zeolítica Y.

muestras	Componentes (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	impurezas	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Zeolita Y	63.4	24.2	12.4	0.05	2.6
Soporte (α -alúmina)	1.9	96.6	-	1.5	0.2
Membrana zeolítica Y	54.2	30.0	15.7	0.1	1.8

De acuerdo con los resultados obtenidos por EDX, la razón SiO₂/Al₂O₃ global de la zeolita NaY fue mayor a 2; de acuerdo con literatura (Giannetto, 1990) esos datos son característicos de zeolita del tipo Y.

La formación de la película zeolítica sobre el soporte está confirmada también por el EDX, puesto que de acuerdo a los datos de la Tabla 1 el soporte está compuesto por casi 100% de alúmina. Pero, después de la deposición de la película zeolítica que posee alto porcentaje de Si, el componente en mayor proporción de la membrana zeolítica pasa a ser el SiO₂, debido a la incidencia de los rayos X, esta vez no solamente sobre el soporte, sino sobre la película zeolítica formada. El aumento del porcentaje de aluminio en la capa zeolítica de la membrana puede deberse a defectos en la distribución de la película sobre los soportes o incluso a una migración de átomos de Al del soporte a la capa zeolítica. Estas diferencias pueden deberse, probablemente, a los cambios de los parámetros de la estructura cristalina. Se han elaborado hipótesis, observando la construcción del "stress in plane" en la membrana zeolítica, que explica la formación de "crack" en la capa zeolítica (Pabby *et al.*, 2008).

Análisis de difracción de rayos x antes y después del tratamiento térmico de la membrana zeolítica

Los resultados de DRX para las muestras: membranas Zeolíticas Y antes y después del tratamiento térmico (200°C, 300°C, 500°C y 600°C) son mostradas en la Figura 4. A partir de los difractogramas de las muestras obtenidas, fueron calculados los datos de cristalinidad, los que están indicados en la Tabla 2. La cristalinidad de las muestras se calcula a partir de la ecuación (1) (Foletto *et al.*, 2000). Para calcular el área bajo los picos, se utilizó el software Origin 8.0. Se tomó como una muestra patrón/estándar (de referencia) la membrana de zeolita antes del tratamiento térmico y su cristalinidad en comparación con las muestras en estudio, es decir, después del tratamiento térmico. Se consideró el área bajo los picos correspondientes a la membrana de zeolita (2 θ)= 4 a 50 ° como el 100% cristalino.

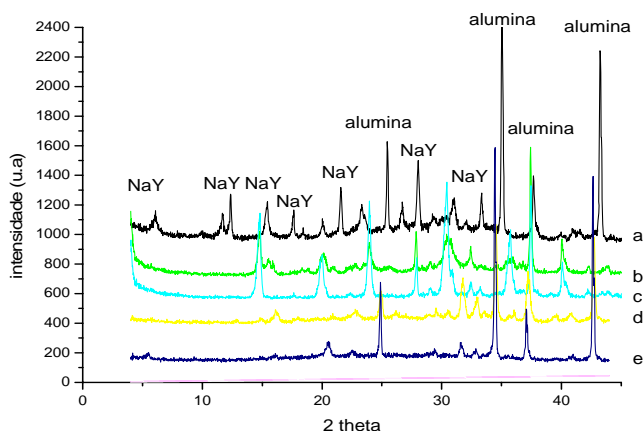


Fig. 4: Difractograma de rayos x de la membrana zeolítica: antes del tratamiento térmico (a) y después del tratamiento térmico (200°C (b), 300°C (c), 500°C (d) y 600°C (e))

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{Área bajo los picos después del tratamiento}}{\text{Área bajo los picos de la muestra patrón (estándar)}} * 100 \quad (1)$$

Tabla 2: Cristalinidad relativa de las muestras

Membrana zeolítica		Cristalinidad (%)
Antes del tratamiento		100
Después Del tratamiento	200 °C	52,6
	300 °C	50,0
	500 °C	42,94
	600 °C	42,14

Después del tratamiento a 200°C y 300°C, la membrana de zeolita tiene su cristalinidad muy reducida, la activación térmica introduce algunos cambios en la estructura cristalina de las membranas zeolíticas (Y/ α -alúmina). Los difractogramas muestran estructuras cristalinas con picos bien definidos, indicando que retienen cierto estado de cristalinidad después del tratamiento térmico. Esto implica en modificaciones en el estándar regular de la estructura de la membrana zeolítica Y.

Para las muestras con tratamiento térmico a 500°C y 600°C fue posible verificar que los picos referentes a la zeolita NaY desaparecieron y su cristalinidad se redujo aún más, los picos referentes a α -alúmina permanecieron intactos, pero con menor intensidad.

Desde los datos obtenidos es posible concluir que una membrana de zeolita, con espesor de la película zeolítica en 40 μm , mantiene un grado de cristalinidad a temperaturas relativamente altas (200 y 300°C). En el estudio de la influencia de la variación del espesor de la película zeolítica en la estabilidad térmica de las membranas zeolíticas, se debe considerar el empleo de estos materiales en los sistemas de separación de líquidos y gases a temperaturas de funcionamiento más abruptas.

CONCLUSIONES

Los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos-X muestran la formación de los materiales deseados: zeolita Y, soporte cerámico y membrana zeolítica Y.

El análisis de las micrografías confirma la formación de micro estructuras características de la zeolita Y, así como de la α -alúmina.

Es posible concluir que una membrana de zeolita, con espesor de la película zeolítica en 40 μm mantiene un grado de cristalinidad a temperaturas relativamente altas (200 y 300°C). Lo que implica que puede ser considerada en los sistemas de separación de líquidos y gases a temperaturas de funcionamiento más abruptas, para lo cual se debe ser estudiada esta aplicación.

AGRADECIMIENTOS

A la Agencia Nacional de Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (ANP), por la bolsa de estudio de Maestría, al Programa de Recursos Humanos (PRH-25) de la ANP, a la Universidad Federal de Campina Grande (UFCG), a la FINEP y PETROBRAS (convenio n.0050.0023564) por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

1. Boudreau, L.C., Kuck, J.A. & Tsapatsis, M. (1999). Deposition of Oriented Zeolite A Films In Situ and Secondary Growth. *Journal of Membrane Science*, 152, 41-59.

http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

2. Caro, J. & Noack, M. (2008). Zeolite Membranes – Recent Developments and Progress. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 215-233.
3. Casado, L., Mallada, R., Tellez, C., Coronas, J., Menendez, M. & Santamaría, J. (2003). Preparation, Characterization and Pervaporation Performance of Mordenite Membranes. *Journal of Membrane Science*, 216, 135-147.
4. Coronas, J. & Santamaría, J. (2004). The Use of Zeolite Films in Small-Scale and Micro-Scale Applications. *Chem. Eng. Sci.*, 59, (22-23), 4879-4885.
5. Coronas, J. & Santamaría, J. (1999). Separations Using Zeolite Membranes. *Separation and Purification Methods*, 28, 127-177.
6. Dong, J., Lin, Y.S., Hu, M.Z., Peascoe, R.A. & Payzant, E.A. (2000). Template removal Associated Microstructural Development of Ceramic Supported MFI Zeolite Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 241-253.
7. Foletto, E.L., Kuhnen, N.C. & José, H.J. (2000). Synthesis of the ZSM-5 zeolite and its structural properties after copper ion-exchange. *Cerâmica*, 46(300), 210-213.
8. Giannetto, P. (1990). Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Editorial Innovación Tecnológica, pp. 19.
9. Guillou, F., Rouleau, L., Pirngruber, G. & Valtcher, V. (2009). Synthesis of FAU-type Zeolite Membrane: An Original In Situ Process Focusing on the Rheological Control of Gel-Like Precursor Species. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 1-8.
10. Hriljac, J.J., Eddy, M.M., Cheetham, A.K., Donohue, J.A. & Ray, G.J. (1993). Powder Neutron Diffraction and Si-29 MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y. *J. Solid State Chem.*, 106, 66-72.
11. Navajas, A., Mallada, R., Tellez, C., Coronas, J., Menendez, M. & Santamaría, J. (2002). Preparation of Mordenite Membranes for Pervaporation of Water Ethanol Mixtures. *Desalination*, 148, 25-29.
12. Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H. & Sastre, A.M. (2008). Membrane Applications in Chemical and Pharmaceutical Industries and in Conservation of Natural Resources. In: Handbook of Membrane Separation, Ed. Taylor & Francis Group, LLC, pp.3-5.
13. Shuang, L., Zijian, L., Dora, M., Christopher, L. & Yushan, Y. (2005). Organic-Functionalized Pure-Silica-Zeolite MFI Low-k Films. *Chem. Mater.*, 17(7), 1851-1854.
14. Titus, M.P. (2006). Preparation, characterization and modeling of zeolite NA Membranes for the pervaporation dehydration for alcohol mixtures. Thesis doctoral, Barcelona, Facultat de Química, departament d'Enginyeria Química, Universitat de Barcelona. (http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0418107-083653/11.MPT_REFERENCES.pdf). Fecha de acceso: 10/11/2009.
15. Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R. & Santamaría, J. (2003). Use of Zeolite Films to Improve the Selectivity of Reactive Gas Sensors. *Catal. Today*, 82, 179-185.
16. Wei, L., Baoquan, Z., Xiufeng, L. & Liming, X. (2006). Thermal Stability of Silica-Zirconia Membranes. *Chinese J. Chem. Eng.*, 14, 31-36.