

# ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE MATERIALES MESO Y NANOPOROSOS DE BASE CARBONOSA

Martin N. Gatti, Francisco Pompeo, Nora N. Nichio\*

CINDECA - Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 esq. 47, La Plata

\*nnichio@quimica.unlp.edu.ar

## Introducción

En los últimos años, se han sintetizado nuevos materiales carbonosos con diferentes objetivos tecnológicos: procesos de separación por adsorción, capacitores para almacenamiento de energía y preparación de soportes de catalizadores [1]. Con respecto a este último, las características porosas de estos materiales los hacen muy útiles en reacciones catalíticas, en donde la microporosidad y mesoporosidad proveen altas superficies específicas y permiten alcanzar alta dispersión metálica [2].

En la actualidad, la tendencia por el reemplazo de combustibles provenientes de fuentes del petróleo ha llevado a la implementación de procesos catalíticos para convertir productos de la biomasa. En este contexto, una variedad de procesos catalíticos tales como la oxidación, hidrogenación, deshidratación, transesterificación, y el reformado, requieren diferentes condiciones operativas: en fase líquida a temperaturas relativamente bajas (máximo 250°C) y altas presiones (10 a 50 bar), y en fase vapor a bajas presiones pero a mayores temperaturas (300 a 400 °C). Bajo estas severas condiciones hidrotérmicas, soportes clásicos como la alúmina sufren profundos cambios en su estructura y en sus propiedades ácido-base. En consecuencia, estos cambios provocan la desactivación de los catalizadores, sobre todo cuando las reacciones laterales son favorecidas por el efecto del soporte.

El objetivo de este trabajo es evaluar la estabilidad de un soporte de sílice-carbón frente a diferentes tratamientos térmicos en presencia de agua y de vapor de agua. Se emplearon como técnicas de caracterización: adsorción-desorción de nitrógeno utilizando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), difracción por rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), desorción a temperatura programada (TPD) y espectroscopía de fotoelectrones (XPS).

## Experimental

El soporte de sílice-carbón fue sintetizado a partir de un precursor de sílice TEOS (tetra-etoxi-silano) (SILBOND 40-AKZO) y una resina fenólica RL 43003 (ATANOR, Argentina). La gelificación se llevó a cabo a través de la mezcla de TEOS y RL 43003 bajo agitación magnética hasta la formación de una emulsión. La calcinación se realizó durante 3 h en un horno eléctrico a 1500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/h. La muestra fresca fue tratada con agua destilada en un reactor batch a 12 bar, y sometida a agitación magnética de 1000 rpm durante 24 hs a tres temperaturas: 150 °C (SC-150), 200 °C (SC-200) y 250 °C (SC-250). La muestra fresca también fue tratada con vapor de agua en un reactor de lecho fijo de flujo continuo a dos temperaturas: 350 °C (SC-350) y 400 °C (SC-400).

## Resultados y Discusión

La caracterización textural del total de muestras se realizó por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Los resultados demostraron que todas las isotermas son de tipo IV [3], con un lazo de histéresis del tipo H3, en el rango de presiones relativas que van desde 0,45 a 0,98, característico de muestras que presentan poros del tipo "slit" [4]. Esto podría indicar

una estructura tipo rendija ordenada. Las muestras tratadas en agua presentan las mayores superficies específicas (SC-200: 278 m<sup>2</sup>/g y SC-250: 274 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poros, comparadas con la muestra fresca (200 m<sup>2</sup>/g) y las tratadas con vapor (SC-350: 245 m<sup>2</sup>/g y SC-400: 235 m<sup>2</sup>/g).

El análisis del volumen total de poros y superficie específica indica que los tratamientos en agua caliente a 200 y 250 °C (SC-200 y SC-250) provocan mayores cambios texturales que los tratamientos con vapor de agua (SC-350 y SC-400).

La muestra fresca presenta dos diámetros de poro modales: de 20 y 40 Å. Estos diámetros de poro se modifican ligeramente sólo para las muestras SC-250 y SC-400.

Además, por intrusión de mercurio, se determinó que este material presenta una distribución estrecha alrededor de radios de 200-250 Å.

Por DRX de la muestra fresca fue posible distinguir la banda a 21,8° asignada a la fase amorfa de la sílice y al plano (0 0 2) de la fase cristalina hexagonal del carbono grafito, y la banda a 43,7° del plano (1 0 0) de la fase cristalina hexagonal del carbono grafito [5]. El difractograma indicaría que tanto la sílice como el carbón se presentan como fases independientes una de la otra. Los DRX de las muestras tratadas no presentan diferencias significativas respecto a la muestra fresca.

Por ATD de la muestra fresca, se observa entre 300 y 400 °C una señal que puede asignarse a la combustión de carbono grafito de fase amorfa y entre 550 y 750 °C un pico exotérmico por la combustión de carbono grafito cristalino. Se observaron diferencias significativas para la muestra SC-250 debido a un corrimiento hacia menor temperatura en el inicio de la combustión. Esto indicaría la mayor presencia de grupos oxigenados superficiales debido al tratamiento térmico en agua a 250°C. Cambios en los grupos oxigenados superficiales pueden provocar diferentes propiedades ácido-base al soporte.

Por XPS, la muestra fresca presenta una relación superficial de C/Si= 13, siendo la relación bulk= 2,5, lo que indica un enriquecimiento superficial de carbono. La muestra fresca tiene baja concentración de grupos oxídicos superficiales que evidencia la propiedad neutra del soporte. En esta muestra se determinó por XPS: 44% de especies C-C, 48% de C-O, y un 8% de grupos carboxilo (O=C-O). En la muestra SC-250 se observó una mayor contribución de grupos oxigenados superficiales (C-O y O=C-O), lo que indicaría estaría en concordancia con los resultados de ATD.

En conclusión, el material preparado de sílice-carbón posee excelentes propiedades como soporte: superficie BET de 200 m<sup>2</sup>/g, propiedades neutras (PZC=7), distribución estrecha de radios alrededor de 200 y 250 Å, presencia de microporos de 20 Å y mesoporos de 40 Å. Frente a los diferentes tratamientos, nuestros resultados indican que en agua líquida a 250°C y 12 bar aumenta el volumen de poros, disminuye la temperatura inicial de combustión y aumenta la concentración de grupos oxídicos superficiales. Por el contrario, fue posible determinar excelente estabilidad hidrotérmica del soporte en presencia de vapor hasta 400°C y en agua caliente hasta 200°C inclusive.

## **Bibliografía**

- [1] Antonio B. Fuertes and col., Microporous and Mesoporous Materials 62 (2003) 177-190
- [2] Ermete Antolini, Applied Catalysis B Environmental 88 (2009) 1 - 24
- [3] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739–1758.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999
- [5] Bárbara Lombardi, Francisco Pompeo, Alberto N. Sian, Nora N. Nichio, Material Letters 106 (2013) 393-395.