

MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN DE ZEOLITA ZSM-5 A PARTIR DE PERLITA

Pablo Corregidor*, Delicia Acosta y Hugo Destéfanis.

Universidad Nacional de Salta, CIUNSa, Facultad de Ingeniería, CCT-INIQUI (UNSa-CONICET), Av. Bolivia 5150, 4400-Salta, Argentina. *e-mail: pcorregidor@unsa.edu.ar

Introducción. Tradicionalmente, la cinética de transformaciones en fase sólida, incluyendo aquellas que involucran procesos de nucleación y crecimiento, se estudia en el marco de la teoría de Avrami. Desde este punto de vista, el modelo de Avrami, ha sido ampliamente aceptado para modelar la cristalización de zeolita ZSM-5 a partir de diversos materiales. Una vez obtenida la ecuación matemática que describe el proceso, se puede caracterizar el mismo mediante diferentes parámetros cinéticos y esbozar un posible mecanismo de cristalización.

Objetivo. Proponer un mecanismo de cristalización para la síntesis hidrotermal de zeolita ZSM-5 a partir de Perlita, consistente con los parámetros cinéticos obtenidos.

Metodología. La zeolita ZSM-5 se preparó siguiendo la metodología previamente reportada [1] y las curvas de cristalización se modelaron aplicando el modelo de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, evaluando el grado de cristalización mediante Difracción de Rayos X. Los datos cinéticos se obtuvieron a partir de curvas de cristalización a 170, 180 y 190 °C, siguiendo la metodología reportada por Kim [2].

Resultados. Se determinó un valor de 3,4 para el exponente de la Ley de Avrami, indicando una contribución por parte de las tres dimensiones al crecimiento cristalino y una velocidad de nucleación intermedia para una generación instantánea y esporádica de núcleos. Las curvas de cristalización fueron caracterizadas mediante determinación de una serie de parámetros cinéticos. El mecanismo propuesto implica una nucleación directa sobre la superficie de los cristales de siembra, describiendo un crecimiento epitaxial en la dirección [001]. De manera resumida, los pasos consisten en: 1) disolución parcial de la sílice y la alúmina presentes en la Perlita, 2) generación de un gel de silicoaluminato mediante reacciones de policondensación y deposición parcial del gel en la superficie de los cristales de la siembra, 3) formación de nuevos núcleos a partir de especies en solución y generación de los precursores de especies en crecimiento en la matriz del gel a 180°C a partir de partículas de Perlita retenidas en el gel de síntesis, 4) deposición de las especies de crecimiento sobre la superficie de los cristales de siembra y sobre los nuevos núcleos formados y por último, 5) ordenamiento final de las especies de crecimiento para formar el producto definitivo.

Conclusiones. El mecanismo propuesto para la preparación de ZSM-5 a partir de Perlita Expandida coincide con el reportado por Loos [3] para la cristalización en ausencia de agentes orgánicos directores de estructura y en presencia de semillas de siembra. La etapa de nucleación (formada por dos subetapas: inducción y transición) presenta los mayores valores de energía de activación (60 y 64 kJ/mol, respectivamente), por lo tanto, representa la etapa determinante de la velocidad del proceso. Una vez que los núcleos han sido generados en tamaño apropiado, crecen con menores requerimientos energéticos (48 kJ/mol) hasta formar los cristales de zeolita. En comparación con la síntesis que emplea TPA⁺ como agente director de estructura, el proceso de cristalización de ZSM-5 a partir de Perlita posee mayor energía de activación para ambas subetapas de nucleación.

Referencias.

[1] Corregidor, P.F. y col., Sci. Adv. Mater. 6 (2014) 1203-1214.

[2] Kim, S.D. y col., Micropor. Mesopor. Mat., 72 (2004) 185-192.

[3] Loos, J.B., Zeolites 18 (1997) 278-281.