

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

Síntesis y caracterización de sílice nanoparticulada con estructura porosa multimodal organizada impregnada con ácido tungstofosfórico para su aplicación en catálisis heterogénea

Morales, María D.*1, Romanelli, Gustavo P.1, Pizzio, Luis R.1

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT-La Plata-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 N° 257 La Plata (1900). E-mail: <u>mdmorales@guimica.unlp.edu.ar</u>

Palabras Claves: Sílice con estructura jerárquica, Ácido tungstofosfórico, Catálisis heterogénea.

Resumen

Se sintetizaron esferas de sílice macro-mesoporosas de tamaño milimétrico, a partir de suspensiones de nanopartículas de sílice con estructura mesoporosa ordenada, empleando agar como agente gelificante y hexametafosfato de sodio como dispersante. Los materiales de partida se caracterizaron mediante SEM, BET, FT-IR, titulación potenciométrica con n- butilamina, DRX y SAXS, exhibiendo excelentes propiedades texturales para su empleo como soporte de heteropoliácidos. La caracterización de los materiales resultantes de la inmovilización de ácido tungstofosfórico (H₃PW₁₂O₄₀, TPA), muestra que la estructura Keggin de dicho ácido se encuentra presente en el material sintetizado y que los mismos presentan una alta acidez. Es así como los catalizadores preparados resultan potencialmente adecuados para su aplicación en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot.

Abstract

Macro-mesoporous silica spheres with millimeter-sized were synthesized from suspensions of silica nanoparticles with ordered mesoporous structure, using agar as a gelling agent and sodium hexametaphosphate as a dispersant. The starting materials were characterized by SEM, BET, FT-IR, potentiometric titration with n-butylamine, XRD and SAXS, showing excellent textural properties for their use as heteropolyacid support. The characterization of the materials from the immobilization of tungstophosphoric acid (H₃PW₁₂O₄₀, TPA) shows that the Keggin structure is present in the synthesized material and they have a high acidity. Thus the prepared catalysts are potentially suitable for application in one-pot organic synthesis reactions.



CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

El desarrollo de métodos sintéticos que permitiesen la obtención de materiales porosos inspirados en sólidos encontrados en la naturaleza, tuvo gran repercusión en las últimas décadas del siglo XX. El diseño de zeolitas sintéticas constituye el primer acercamiento a la generación de sistemas porosos organizados obtenidos a través del uso de moldes para formar poros. Luego se vio impulsado el desarrollo de sólidos con características similares, pero cuyos poros fueran de mayor tamaño: los materiales mesoporosos. Es así como se dio origen a la familia de sílices conocida como M41S (MCM-41, MCM-48, etc). A partir de la síntesis de estos compuestos, el desarrollo de los óxidos mesoporosos creció de manera explosiva debido a sus múltiples aplicaciones potenciales. La mayor parte de los esfuerzos fueron dedicados a sintetizar de forma controlada sílice con diferentes estructuras porosas tridimensionales utilizando diferentes tipos de agentes formadores de poros [1]. Con el advenimiento de nuevas rutas sintéticas, se desarrollaron también materiales en forma de fibras, esferas, monolitos y estructuras jerárquicas [2].

En particular, los materiales porosos con estructura jerárquica exhiben múltiples niveles de porosidad integrados en una única estructura. Actualmente se encuentran a la vanguardia de la investigación en el área de los materiales debido a la variedad de propiedades y aplicaciones que presentan en el campo de la catálisis, la cromatografía, la biomedicina y el medioambiente [3], donde se combina su gran área superficial junto con la alta transferencia de masa. En este contexto, resultan adecuados para la inmovilización de heteropoliácidos (HPA). El reemplazo de los clásicos catalizadores líquidos como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, entre otros, por sólidos ácidos, presenta notables ventajas como son su fácil recuperación del medio de reacción, posibilidad de reuso y reducción en la generación de desechos. Parte del atractivo que presentan los catalizadores resultantes se debe a su aplicación en variedad de reacciones de oxidación [4], reacciones de alquilación [5], reacciones de esterificación [6], síntesis de quinoxalinas y benzodiacepinas [7] así como también para la adsorción selectiva de iones y de dióxido de carbono.

La producción de óxidos mesoporosos a través de la combinación de la química sol-gel y el uso de compuestos poliméricos para formar los poros, involucra la concertación de dos procesos: la formación y el autoensamblado de micelas, molde de la estructura de poros (en este caso se utilizó el tensioactivo PluronicP123 como plantilla), y las reacciones químicas de hidrólisis y condensación del precursor inorgánico que formará el óxido (tetraetilortosilicato) [8]. Luego, por eliminación del molde (ya sea por calcinación o por extracción), se obtiene el óxido mesoporoso.

En este trabajo, se presenta la síntesis de suspensiones de nanopartículas de sílice con estructura mesoporosa ordenada y a partir de estas, la preparación de esferas de sílice macro-mesoporosas de tamaño milimétrico, para ser empleados como soporte de TPA, con el objetivo de obtener catalizadores ácidos heterogéneos aplicables en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot, las cuales permiten obtener compuestos con estructura muy variada.

Experimental

El material de partida se preparó siguiendo el procedimiento descripto por Han y col. [9]. Se utilizó Pluronic P123 como plantilla y tetraetilortosilicato como alcóxido precursor. Fueron llamados en forma general como MS-X donde X corresponde al volumen de solución de agar (0,5 % p/p) utilizada en su preparación. Los materiales obtenidos se calcinaron a 600°C durante 2 horas a 5°C/min.

MS-0 y MS-40 fueron impregnados con ácido tungstofosfórico (TPA) para obtener el 20, 30 y 40% (p/p) del ácido en el material final. Para ello se disolvió la masa correspondiente de TPA en 10 ml de solución 50%v/v EtOH:H₂O. Se dejó en contacto la masa de sílice a impregnar con la solución anterior, hasta evaporación del solvente. El sólido resultante se calcinó a 200 y 400°C. Las muestras fueron llamadas MSXTPAY_T donde Y corresponde al % de ácido incorporado y T la temperatura de calcinación.



CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

La síntesis de esferas de sílice se realizó empleando el material MS-40 sin calcinar, mediante el método de goteo en aceite descripto en [10]. Se agitaron 3 g del mismo con 0,28 g de agar, 0,024 g de hexametafosfato de sodio y 8 ml de agua destilada, a 75°C por 24 horas. Finalmente las esferas obtenidas se calcinaron a 600°C por 2 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/minuto. Las mismas se denominaron SMS-40.

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante SEM, BET, FT-IR, titulación potenciométrica con n- butilamina y SAXS.

Los sólidos fueron caracterizados en un microscópico electrónico de barrido Philips 505, utilizando un voltaje de 25 eV y un aumento desde 200X hasta 5000X. Las muestras fueron metalizadas previamente con oro.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La muestra fue previamente desgasificada a 100 °C por 700 minutos en vacío (30 mm de Hg).

Los espectros de FT-IR de las muestras sólidas se registraron con un equipo Bruker IFS 66. Se emplearon pastillas de aproximadamente 1 % p/p de la muestra en KBr y se estudió un rango de medidas entre 400 y 4000 cm⁻¹ siendo la resolución 2 cm⁻¹.

La determinación de las propiedades ácidas de los sólidos se llevó a cabo mediante una titulación potenciométrica con n-butilamina. Para ello se suspendió una cantidad conocida de sólido en acetonitrilo y se agitó la suspensión durante 3 horas. Luego, la titulación se llevó a cabo con una solución 0,05 N de n-butilamina en acetonitrilo a un caudal de 0,05 cm³/min, en un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta.

Los experimentos SAXS fueron realizados con un equipo Xenocs (modelo XEUSS), a temperatura ambiente (27°C) y en configuración de transmisión con distancia muestra detector fija en 1341 mm.

Resultados y discusión

En primer lugar se sintetizó y caracterizó el material mesoporoso nanoparticulado descripto como MS-X. A partir de los resultados obtenidos para las propiedades texturales, se impregnó con TPA el material de partida MS-40 y se prepararon esferas utilizando el mismo sin calcinar. A continuación se exhiben los resultados obtenidos.

Los valores de superficie específica (SBET) y área de microporos (SMIC) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno se exhiben en la Tabla 1. Se puede apreciar un incremento del área superficial cuando el material se prepara empleando solución de agar. La muestra MS-20 por ejemplo, presenta un valor de SBET 11% mayor que la MS-0 y la MS-40 un incremento menor al 5%. Sin embargo cantidades mayores de agar no conducen a un aumento significativo de los valores de superficie específica. Adicionalmente podemos señalar, que el agregado de agar en cualquier proporción, no influye en el área correspondiente a la presencia de microporos.

La preparación de las esferas SMS-40 se realizó mediante el ensamblado de MS-40 (sin calcinar) y su posterior calcinación. Luego de este proceso el área superficial de las esferas resultó 205 m²/g, un valor considerablemente menor al que presenta el material de partida MS-40 (710 m²/g), lo cual se debe al sinterizado que tiene lugar durante la formación de las esferas. El área correspondiente a microporos es insignificante.

El material MS-40 impregnado con un 30% de TPA y calcinado a 400°C, muestra un área específica de 416 m²/g. Este valor resulta algo menor al esperado considerando que el material de partida presenta SBET= 710 m²/g y el ácido incorporado ocupará el 30% del mismo. Además se puede ver un incremento en el área de microporos respecto del material de partida, lo cual puede deberse a la obstrucción de mesoporos para dar mayor cantidad de microporos.



CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

Tabla 1: Área superficial específica (SBET) y área correspondiente a microporos (SMIC) obtenidas a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

Muestra	$(S_{BET}) (m^2/g)$	$(S_{MIC}) (m^2/g)$
MS-0	622	126
MS-20	691	129
MS-40	710	161
MS-60	712	142
SS-40	205	3,7
MS40TPA30t=400°C	416	153

Se realizó un análisis semicuantitativo de la composición de las muestras mediante EDAX.



MS-40 antes y después del proceso de impregnación con TPA. En la Figura 1 se muestra el mapeo de Si empleando la línea K (Figura 1 a) y W empleando la línea L (Figura 1 b), pudiéndose establecer a partir de las mismas una dispersión adecuada de TPA en todo el material.

Se estudió el material de partida

Figura 1. Mapeo obtenido para MS40TPA30_{T=200°c}.

En la Figura 2 se muestran los espectros FT-IR correspondientes al soporte MS-40 y a los materiales resultantes luego de su impregnación con 20, 30 y 40% de TPA.

En el espectro FT-IR de MS-40 se pueden ver las bandas características de la sílice: una banda ancha entre 1220 y 1076 cm⁻¹, otra a 800 cm⁻¹ y una tercera a 470 cm⁻¹. Estas señales se asignan al estiramiento asimétrico, estiramiento simétrico y vibración de los enlaces Si-O-Si, respectivamente. La ausencia de las señales correspondientes a Pluronic P123 y agar, confirman la completa remoción de los mismos luego del proceso de calcinación. Los valores expuestos son coincidentes con los reportados en bibliografía [11]. El espectro para el TPA muestra las bandas típicas del mismo a 1081 cm⁻¹ (P–Oa), 982 cm⁻¹ (W=Od), 888 cm⁻¹ (W–Ob–W) y 793 cm⁻¹ (W–Oc–W) [12].



Figura 2. Espectro FT-IR de MS40TPAY_{T=200°C}

Las muestras impregnadas con TPA exhiben las bandas características para el heteropoliácido másico superpuestas con las del soporte. La intensidad de las bandas asignadas al TPA aumenta notablemente con la cantidad de precursor incorporado al soporte. Este resultado confirma que la estructura Keggin del heteropoliácido no se pierde durante la etapa de impregnación y posterior calcinación.

Los materiales presentados fueron sometidos a una titulación potenciométrica con n-butilamina (Figura 3).

Los valores de potencial inicial (Ei) obtenidos para MS-40, MS40TPA20, MS40TPA30, MS40TPA40 y TPA fueron respectivamente 144mV, 570mV, 530mV, 730mV y 764mV. A partir de los mismos podemos indicar que los sitios presentes tanto en el material de partida como en las muestras impregnadas, se clasifican como sitios ácidos muy fuertes [13].



CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

Además se observa que el número total de sitios aumenta con la cantidad de TPA incorporado al material, es decir, la muestra impregnada con un 40% de TPA presenta más sitios que MS40TPA30.

Por otro lado se vio una leve disminución en la acidez para los materiales impregnados y calcinados a 400°C. Se obtuvieron resultados similares para las muestras impregnadas utilizando MS-0 como soporte.

Figura 3. Titulación potenciométrica de MS40TPAY_{T=200°C}

Los espectros DRX obtenidos para las muestras MS-0, MS-20, MS-40 y MS-60 presentan las características típicas de la sílice amorfa.

Sin embargo, los resultados obtenidos de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) muestran que las posiciones de los picos de dispersión son característicos de un arreglo de poros hexagonal 2D (simetría P6mm). Se observa un primer máximo correspondiente a la existencia de orden mesoscópico con una separación interplanar de 105 Å. En dichos experimentos la intensidad dispersada se expresó como una función del vector de onda de dispersión q= $4\pi/\lambda$.sen($\theta/2$), donde θ es el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de rayos X (0,15419 nm).

De acuerdo a los valores obtenidos de área superficial y de acidez de los materiales de partida, se optó por sintetizar esferas de sílice (SMS-40) empleando MS-40 sin calcinar.

En la Figura 4 b y 4 c se muestran las esferas obtenidas mediante el método de goteo en aceite, utilizando MS-40 como material de partida, antes y después de la calcinación. El diámetro promedio de las mismas fue 2 mm.



Figura 4. Imágenes fotográficas de a) MS-40 sin calcinar, b) SMS-40 sin calcinar y c) SMS-40 calcinadas.

Las imágenes obtenidas por SEM muestran que las esferas SMS-40 calcinadas, presentan una superficie externa lisa en toda su extensión (Figura 5 a). La superficie interna (Figura 5 b y 5 c) muestra que la misma está formada por el agrupamiento de partículas dando lugar a la formación de macroporos interparticulares.



Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de SMS-40.



XX CAC 2017 CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017 CORDOBA-ARGENTINA

Las esferas sintetizadas resultan óptimas para ser empleadas como soporte de ácido tungstofosfórico. La impregnación de las mismas se llevará a cabo en forma análoga a como se hizo para MS-40. Se espera que el catalizador resultante presente propiedades texturales adecuadas para ser empleado en reacciones eco-compatibles.

Conclusiones

Los materiales preparados muestran excelentes cualidades, debido a sus propiedades texturales y ácidas, para su empleo como soporte para la inmovilización de ácido tungstofosfórico y su posterior aplicación en reacciones de síntesis orgánica de tipo one-pot. En particular, presentan mayor acidez que los catalizadores heterogéneos estudiados previamente, con lo cual resultan atractivos para su empleo en la síntesis de imidazoles, quinoxalinas y son potencialmente adecuados para la obtención de 1,5- benzodiacepinas. Además la preparación de esferas de sílice de tamaño milimétrico con una gran superficie específica debido a la presencia mayoritaria de mesoporos, permitirá su aplicación como soporte en catálisis heterogénea.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de Graciela Valle por los espectros FT-IR, Lilian Osiglio por los estudios de titulación potenciométrica con n- butilamina, a Mariela Theiller por las imágenes obtenidas mediante SEM y a Edgardo Soto por las isotermas de adsorción- desorción de N₂, así como también el apoyo económico de la Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X628 y X732) y CONICET (Argentina).

Referencias

[1] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, Nature 378 (1995) 366-368.

- [2] N. Hao, Li. L, F. Tang, ACS Sustainable Chem. Eng. 5 (3) (2017) 2044–2049.
- [3] Y. Teng, Y. Jiang, Y. Zhang, X. Xu, K. Lin, J. Porous. Mater. 24 (2017) 241-248.

[4] B. B. Dong, B. B. Zhang, H. Y. Wu, S. D. Li, K. Zhang, X. C. Zheng, Micropor. Mesopor. Mater. 176, (2013), 186-193.

- [5] X. Sheng, J. Kong, Y. Zhou, Y. Zhang, Z. Zhang, S. Zhou, Micropor. Mesopor. Mater. 187, (2014), 7-13.
- [6] P. Y. Hoo, A. Z. Abdullah, Chem. Eng. J. 250, (2014), 274-287.

[7] M. Abdollahi-Alibeik, I. Mohammadpoor-Baltork, Z. Zaghaghi, B. H. Yousefi, Catalysis Communications 9 (2008) 2496–2502.

[8] A. Zamboulis, O. Dautel, J.J.E. Moreau en The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications. Cap 4: Synthetic Self-Assembly Strategies and Methods, D. Levy (Ed.). Wiley-VCH.

- [9] Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, Mater. Charact., 90 (2014) 31-39.
- [10] Y. Han, G. Hwang, H. Kim, B. Z. Haznedaroglu, B. Lee, Chem. Eng. J., 259 (2015) 653-662.
- [11] P. Hoo, A. Z. Abdullah, Chem. Eng. J., (2014) 1385-8945.

[12] P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielsztein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre, J. Mol. Catal. A: Chem. 161 (2000) 223-232.

[13] L.R. Pizzio, P.G. Vazquez, C.V. Caceres, M.N. Blanco, Appl. Catal. A: General 256 (2003) 125-139.