

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS POR INMOVILIZACIÓN DE ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO EN SÍLICE TUD-1

Marina N. Gorsd, Mirta N. Blanco, Luis R. Pizzio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina. E-mail: marinagorsd@conicet.gov.ar

Introducción

En 2001 se reportó [1] por primera vez la síntesis de la sílice TUD-1, la cual se caracteriza por ser un material mesoporoso con poros interconectados de manera tri-dimensional, cuya preparación es sencilla, no requiere de agentes surfactantes y tiene alta superficie específica.

Las aplicaciones de TUD-1 en el campo de la catálisis son variadas [2,3]. Gracias a la estructura tipo “esponja” que presenta este material así como el tamaño de sus poros, tiene la capacidad de alojar diferentes moléculas y facilitar su difusión a través de la matriz del sólido [1,4]. Para la síntesis de TUD-1 se utilizó TEA (trietanolamina) como agente director de la estructura mesoporosa; TEOS (tetraetilortosilicato) como precursor de sílice y TEOH (hidróxido de tetraetilamonio) como catalizador de la reacción sol-gel. En general, el proceso involucra las etapas de envejecimiento, secado, tratamiento hidrotermal y calcinación. Este trabajo describe la síntesis TUD-1 y su empleo como soporte del ácido tungstofosfórico, para la obtención de catalizadores ácidos que serán utilizados en la síntesis de quinolinas polisustituidas.

Experimental

La sílice TUD-1 se sintetizó utilizando una cantidad de reactivos tal que permita obtener una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{TEA}/\text{TEOH}/\text{H}_2\text{O}$ igual a 1:1:0.5:11. Se prepara una solución de TEA en agua y se agrega al TEOS agitando durante 2 h hasta obtener el gel. Luego se deja envejecer durante 24 h a temperatura ambiente, transcurrido este tiempo se seca a 100 °C durante 24 h. Una vez seco se realiza el tratamiento hidrotermal en autoclave a 180 °C durante 5 h por último se somete a calcinación a 600 °C durante 10 h.

La inmovilización del TPA se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, utilizando una solución del ácido en etanol-agua (1:1 v/v) con concentración adecuada para obtener 30 y 60% de TPA (p/p) en el material final (TUD-1TPA30 y TUD-1TPA60 respectivamente).

Caracterización

Las propiedades texturales y características fisicoquímicas se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , por FT-IR y DRX respectivamente. Las propiedades ácidas de los sólidos se estimaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina.

Resultados y Discusión

De acuerdo con la clasificación de IUPAC las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas se pueden clasificar como de tipo IV con histéresis del tipo H₂, características de materiales mesoporosos (Figura 1).

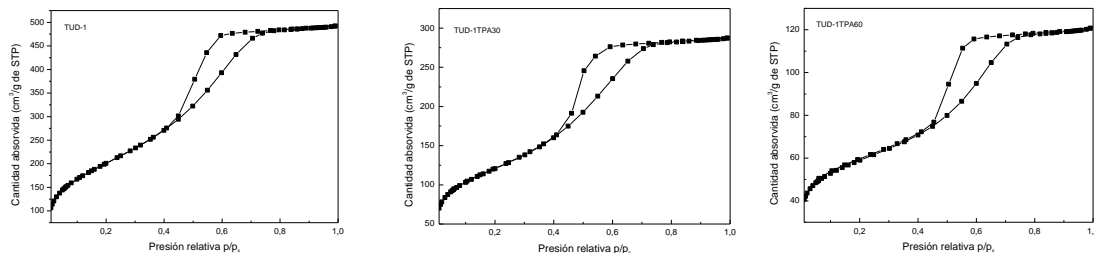


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos.

El área específica del material sin impregnar (TUD-1) presento un valor de S_{BET} 719 m²/g, debido únicamente a la presencia de mesoporos. Este valor disminuyó al incorporarse el TPA y con el incremento de la cantidad adicionada, obteniéndose valores iguales a 429 m²/g para 30% (p/p) y 209 m²/g para 60% (p/p) de TPA. Esta disminución se debe a la proporción de TUD-1 en los materiales TUD-1TPA30 y TUD-1TPA60 (70% y 40% respectivamente). Adicionalmente, podría deberse a la parcial obstrucción de los mesoporos de la TUD-1 al incorporar el TPA, se corroboró por la aparición de microporos. Para los materiales TUD-1TPA30 y TUD-1TPA60 calcinados a 400 °C se obtuvieron valores de S_{BET} de 295 m²/g y 197 m²/g respectivamente. En todos los sólidos se obtuvo un diámetro promedio de poro (Dp) mayor a 3,0 nm.

Los difractogramas de los materiales impregnados con TPA son similares al difractograma obtenido del soporte donde no se observan picos cristalinos indicando que el TPA se encuentra disperso en la superficie del sólido.

En todos los espectros FT-IR aparecen las bandas características de la sílice [6] y en el correspondiente a los materiales impregnados con 60% de TPA (Figura 2) se observan bandas características del anión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ a 1080, 981 y 891 cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones de los enlaces P-Oa, W-Od y W-Ob-W respectivamente [7]. Comportamiento similar se observó para los materiales con 30% de TPA. Cabe aclarar que las bandas características del TPA aparecen superpuestas a las bandas que corresponden al grupo Si-O de la sílice.

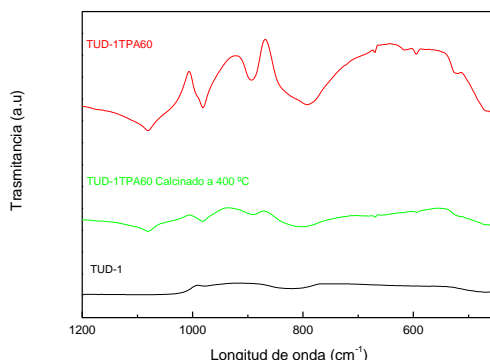


Figura 2. Espectros FT-IR del sólido TUD-1 adicionado de 60% de TPA y calcinado a 400 °C

Las curvas de titulación potenciométrica de los sólidos se muestran en la figura 3. La incorporación del TPA permite incrementar notablemente la fuerza y el número de los sitios presentes en el material los mismos presentan sitios ácidos muy fuertes con valores de E_i superiores a 550 mV en ambos casos.

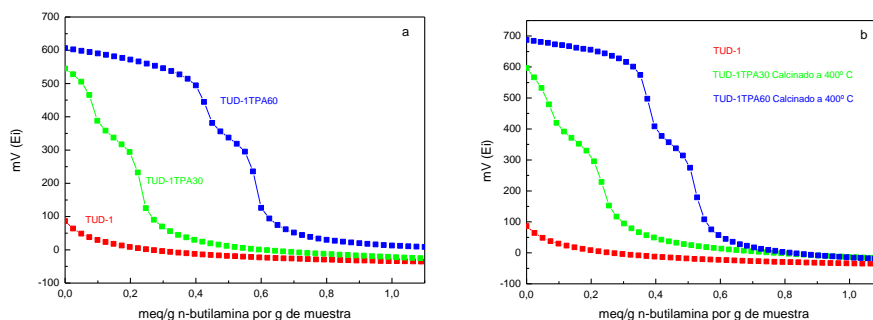


Figura 3. Curvas de titulación potenciométrica de los sólidos a) TUD-1 impregnados con TPA y b) TUD-1 impregnados con TPA y calcinados a 400° C.

Cuando los sólidos son calcinados a 400°C (Figura 3 b) se observa un leve aumento de los valores de E_i , el cual puede deberse a la eliminación de moléculas de agua que estaban interaccionado con los H^+ del TPA [5].

Conclusiones

El material TUD-1 preparado presentó adecuadas propiedades para ser utilizado como soporte de catalizadores.

Las características mesoporosas del material fueron confirmadas mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , mientras que los resultados de FT-IR y DRX mostraron la presencia del anión $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ en los sólidos impregnados, con una alta dispersión, además de presentar excelente características ácidas.

Referencias

- [1] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. Van der Puij, T. Maschmeyer, Chem. Commun. 2001, 713–714.
- [2] R. Anand, R. Maheswari, U. Hanefeld, J. Catal. 242 (2006) 82–91.
- [3] D. Liu, X. Y. Quek, S. Hu, L. Li, H.M. Lim, Y. Yang, Catal. Today. 147S (2009) S51-S57.
- [4] X.Y. Quek, Q. Tang, S. Hu, Y. Yang, Appl. Catal. A 361 (2009) 130-136.
- [5] L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, M. N. Blanco, C. V. Cáceres, Actas del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis (2000), pag. 563.
- [6] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, Appl. Catal. A: Gen. 256 (2003) 125-139.
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochim. Acta A 32 (1976) 587-597.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196