

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDOS CON ESTRUCTURA KEGGIN INCLUIDOS EN DIFERENTES SOPORTES

M.B. Colombo Migliorero\*<sup>1,2</sup>, V. Palermo<sup>1</sup>, J.M. López Nieto<sup>3</sup>, A. Ponzinibbio<sup>2</sup>, G.P. Romanelli<sup>1</sup>, P.G. Vázquez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 No 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Estudio de Compuestos Orgánicos, CEDECOR (UNLP-CIC), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 y 115, 1900A, La Plata, Argentina

<sup>3</sup>Instituto de Tecnología Química, ITQ (CSIC-UPV), Universitat Politècnica de València, Av. dels Tarongers, 46022 València, Valencia, España

\*mbmigliorero@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: HETEROPOLIÁCIDO, NIOBIO, SÍLICE, TITANIA, SOL-GEL

### RESUMEN

En este trabajo se reporta la preparación y caracterización de materiales a base de Sílice y Titania donde se han incluido heteropoliácidos (comerciales o sintetizados) con estructura primaria Keggin. Estos materiales se sintetizaron por el método sol-gel, en medio ácido, a partir de tetraetil ortosilicato, isopropóxido de titanio y el correspondiente heteropoliácido. Todos los sólidos preparados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopía Raman.

### Introducción

La Química Verde, desde sus postulados, incentiva el diseño y aplicación de procesos químicos que tiendan a utilizar de manera eficiente la materia prima, evitar el uso de reactivos y solventes tóxicos, eliminar (o reducir) el uso y generación de sustancias peligrosas [1]. Debido a esto, es de gran interés el desarrollo de nuevos compuestos que actúen como catalizadores altamente eficientes y selectivos. Particularmente, en el área de oxidación de compuestos orgánicos está muy extendido el empleo de heteropoliácidos (HPAs) por su gran acidez, sus propiedades redox, y que pueden emplearse en condiciones suaves de reacción junto a oxidantes eco-amigables tales como peróxido de hidrógeno acuoso [2].

Los HPAs suelen emplearse incluidos en diversos soportes para facilitar su aislamiento del medio de reacción y posterior reuso. Entre los soportes comúnmente empleados se destacan la Sílice y la Titania, debido a la gran estabilidad térmica, química y mecánica que posee la Sílice, y

a la actividad catalítica de la Titania, por lo que actualmente se están empleando mezclas de ambos óxidos como soporte de una variedad de catalizadores [3]. En este trabajo se investiga la síntesis y caracterización de materiales a base de Sílice y Titania donde se han incluido HPAs (comerciales o sintetizados) con estructura primaria Keggin.

## Experimental

El ácido fosfomolibdico (PMo) es un compuesto comercial, mientras que ácido fosfomolibdico dopado con niobio (PMoNb) se preparó a partir de una mezcla estequiométrica de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (p/V), mediante agitación a 75 °C durante 6 h. Los materiales a base de Sílice y Titania fueron sintetizados mediante el método sol-gel. Para la preparación de la Sílice se disolvió tetraetil ortosilicato (TEOS) en atmósfera de  $\text{N}_2$ , en etanol absoluto. Luego, se adicionó ácido acético, agua y se mantuvo 2 h con agitación magnética, sin calentamiento. Finalmente, la mezcla se dejó envejecer a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante. La preparación de la Titania se realizó de igual manera que la Sílice, pero empleando como precursor el isopropóxido de titanio (iPTi). De igual manera, se prepararon los materiales mixtos empleando dos relaciones  $\text{TEOS}/\text{iPTi} = 1:1$  y  $4:1$ , y los sólidos obtenidos se denominaron SiTi-1 y SiTi-4, respectivamente.

La síntesis de los catalizadores con HPAs incluidos en las respectivas matrices se realizaron de la misma forma que en la matriz pura, pero reemplazando el ácido acético por el correspondiente HPA (PMo o PMoNb). Los sólidos obtenidos se denominaron: PMo-Si, PMoNb-Si, PMo-Ti, PMoNb-Ti, PMo-SiTi-1, PMoNb-SiTi-1, PMo-SiTi-4, PMoNb-SiTi-4.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía Raman.

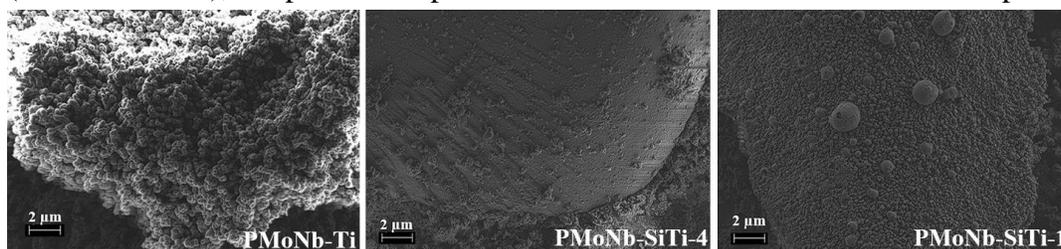
## Resultados y discusión

### *Difracción de rayos X (XRD)*

En los difractogramas de rayos X (no mostrados) correspondientes a las matrices con titania, se encontró que se obtuvo una estructura mayormente amorfa (para Titania y PMoNb-Ti) o anatasa (para PMo-Ti), con picos de difracción a  $2\theta = 25, 38, 48, 54, 62, 70$  y  $75$  [4]. Con respecto a PMoNb incluido en sílice y en los soportes mixtos, se encuentran las bandas anchas correspondientes a la sílice (a  $2\theta = 5-10$  y  $15-35$  [5]) o titania [4], sin poderse apreciar las señales características de la fase activa (estructura Keggin), pues las mismas estarían enmascaradas por las bandas del soporte, lo que confirmaría que se logró una buena dispersión de la misma en el soporte.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 1** se muestran las micrografías SEM obtenidas para los materiales con PMoNb incluido en los soportes. A la izquierda (PMoNb-Ti), se observan pequeñas partículas esféricas correspondientes a titania; en el centro (PMoNb-SiTi-4), se ve una partícula silícea de gran tamaño que presenta láminas, y sobre ella algunas esferas de titania; a la derecha (PMoNb-SiTi-1), se aprecian las partículas esféricas de titania cubriendo la superficie de la sílice.



**Figura 1:** Microscopías SEM de los materiales con PMoNb incluido, a 5000 aumentos.

### Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En los espectros FT-IR obtenidos (no mostrados) se encontró que el catalizador PMoNb-Si presenta, mayoritariamente, las bandas características de la estructura de la sílice amorfa:  $\nu$ O-Si-O ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta$ O-Si-O ( $800$  y  $1196\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu$ Si-OH ( $950\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta$ Si-OH ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta$ O-H ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) [6]. A su vez, PMoNb-Ti muestra, mayoritariamente, las bandas correspondientes a la titania pura: a  $620\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti, a  $1625\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de flexión de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratación, y a  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al grupo -OH [7]. En tanto, los materiales mixtos PMoNb-SiTi-1 y PMoNb-SiTi-4 muestran bandas relacionadas tanto con sílice como con titania, evidenciándose la incorporación de la titania en la sílice por la existencia de la banda de vibración Ti-O-Si a  $945\text{ cm}^{-1}$  [8].

### Espectroscopía Raman

En los espectros Raman obtenidos (no mostrados) se aprecia en el espectro de PMo las señales para los enlaces M-O:  $\nu$ Mo=Od ( $996\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu$ Mo-Oc-Mo ( $600\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu$ Mo-Ob-Mo en  $970\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu$ Mo=Oa ( $249\text{ cm}^{-1}$ ) [9]. En PMoNb se encuentran estas señales con algunos desplazamientos, además de una banda a  $701\text{ cm}^{-1}$  que es asociada al enlace Nb-O [10]. En cuanto a los materiales con PMoNb incluido, en el espectro de PMoNb-Si se aprecian las bandas correspondientes a los enlaces Si-O:  $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}^-)$  en  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{SiO}^-)$  en  $850\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta$ Si-O-Si en  $430\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$ Si-OH de grupos silanoles libres en la superficie del sólido amorfo en  $990\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  [11]. En el espectro de PMoNb-Ti se observan 3 bandas anchas correspondientes a los enlaces Ti-O en  $200$ ,  $430$ ,  $600$  y  $940\text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a  $\delta$ O-Ti-O las bandas por debajo de

400 y a  $\nu$ Ti-O las observadas por sobre  $400\text{ cm}^{-1}$  [12,13]. Para los materiales mixtos SiTi, se observa la disminución en la intensidad de la banda  $\delta$ Si-O-Si ( $430\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ ) y la aparición de la banda de  $950\text{ cm}^{-1}$  relacionada con enlaces  $\nu$ Si-O-Ti [11].

### Conclusiones

En base a los resultados de caracterización de los materiales máxicos y soportados, se concluye que se sintetizó exitosamente un material mixto a base de Sílice y Titania, con características que difieren de los dos óxidos que lo constituyen. Asimismo, se comprobó la correcta inclusión de los HPAs tanto en los materiales mixtos SiTi como en Sílice y Titania. Se espera que los materiales preparados conteniendo un heteropoliácido como fase activa, sean catalizadores heterogéneos eficaces en la oxidación de tioglicósidos para obtener selectivamente el sulfóxido o la sulfona correspondiente.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Graciela Valle y a los técnicos de Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia por las caracterizaciones realizadas, y a UNLP y CONICET por el financiamiento recibido.

### Referencias

- [1] J.B. Manley, P.T. Anastas, B.W. Cue; *J. Clean. Prod.* 16 (2008) 743-750.
- [2] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, Y. Nakagawa en *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, S. T. Oyama (Ed.) Elsevier B.V. (2008) 155-176.
- [3] J. Aguado, R. van Grieken, M. J. López-Muñoz, J. Marugán; *Appl. Catal., A: General* 312 (2006) 202-212.
- [4] E. Jalali, S. Maghsoudi, E. Noroozian; *Sci. Rep.* 10, 426 (2020) 1-9.
- [5] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kiss, R. Marinkovic-Neducin, M.T. Bokorov, I. Holclajtner-Antunović; *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 465–470.
- [6] J. Martínez, F. Ruíz; *Rev. Mex. Fis.* 48 (2002) 142-149.
- [7] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, K. Furić; *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 33-40.
- [8] X. Gao, I. E. Wachs; *Catal. Today* 51 (1999) 233-254.
- [9] A. A. Rodrigues, M. J. da Silva, S. O. Ferreira, R. C da Silva, T. Almeida Silva, E. N. Duarte de Araújo; *Mol. Cat.* 545 (2023) 113221.
- [10] D. Delgado, A. Fernández-Arroyo, M. E. Domine, E. García-González, J. M. López Nieto; *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 3126-3136.
- [11] M. Schraml-Marth, K. L. Walther, A. Wokaun; *J. Non. Cryst. Solids* 143 (1992) 93-111.
- [12] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins; *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57-62.
- [13] E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, O. Cano-Corona; *J. Mater. Res.* 9 (2011) 2102-2108.