

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CONTENIENDO HETEROPOLIOXOMETALATOS INCLUIDOS EN UNA MATRIZ DE SÍLICE Y ALÚMINA. APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Colombo Migliorero, María Belén

Vázquez, Patricia G. (Dir.), Palermo, Valeria (Codir.)

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

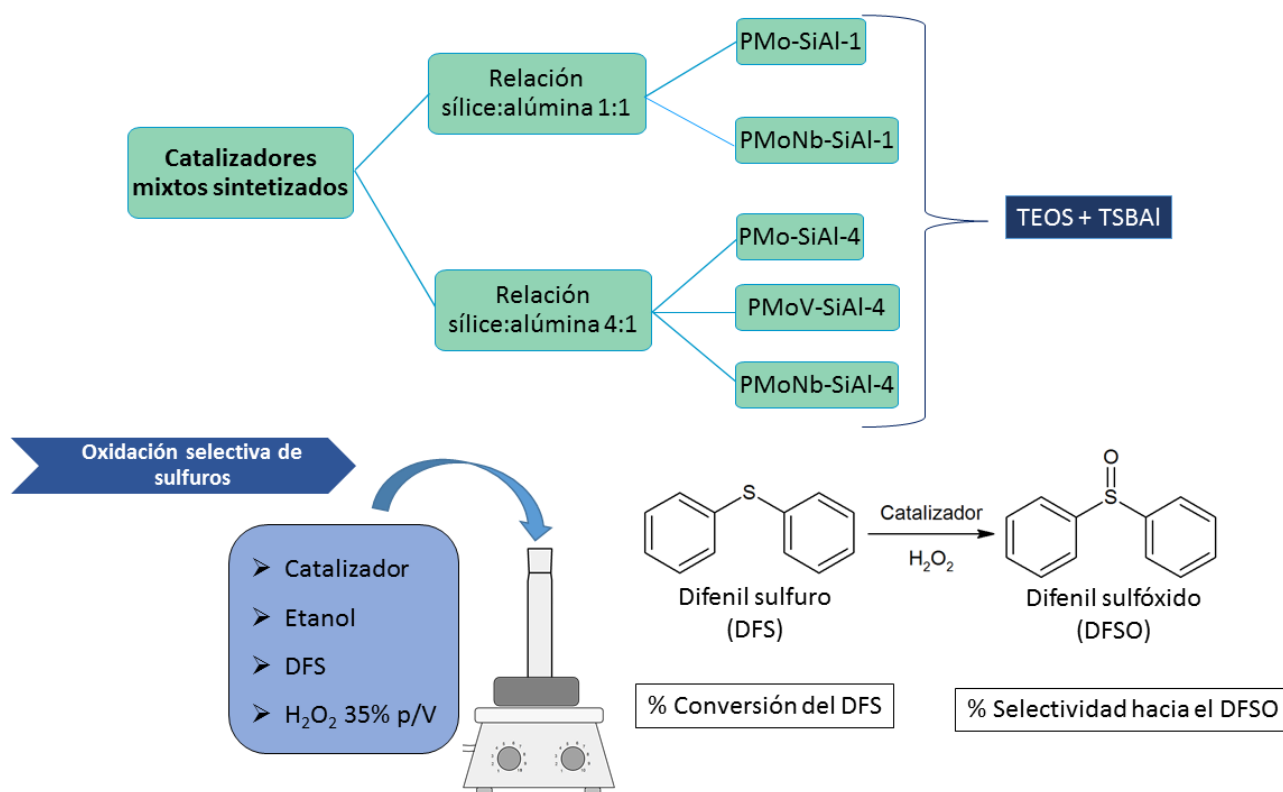
belen.migliorero@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Heteropolioxometalatos, Sílice, Alúmina, Oxidación de Sulfuros, Catálisis Heterogénea, Química Verde.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS CONTAINING HETEROPOLYOXOMETALATES INCLUDED IN A MATRIX SILICA AND ALUMINA. APPLICATION IN THE SELECTIVE OXIDATION OF SULFIDES WITH POTENTIAL BIOLOGICAL ACTIVITY

KEYWORDS: Heteropolyoxometalates, Silica, Alumina, Sulfide Oxidation, Heterogeneous Catalysis, Green Chemistry.

Resumen gráfico



Resumen

En mi Tesis doctoral se sintetizaron materiales compuestos por heteropoliácidos (HPAs) de estructura Keggin basados en el ácido fosfomolibdico (PMo) y dopados con V (PMoV) o Nb (PMoNb), que fueron incluidos en matrices de sílice, alúmina y mixtas de sílice y alúmina empleando el método Sol-Gel. Fueron caracterizados mediante ICP, UV-vis, TGA, 31P NMR, FT IR, XRD, titulación potenciométrica, SEM, TEM, adsorción/desorción de N₂, y su actividad catalítica fue testada en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro (DFS) a difenil sulfóxido (DFSO), empleando una metodología eco-compatible.

Inicialmente, se sintetizaron cinco HPAs dopados con Nb y se seleccionó al HPA denominado PMoNb para incluirlo en los diferentes soportes debido a su elevada acidez, su bajo valor de energía de borde de absorción (E_{abs}), y a que se comprobó que este HPA posee una estructura primaria Keggin.

Posteriormente se sintetizaron los catalizadores silíceos, obteniéndose los mejores resultados con PMoV y PMoNb incluidos en sílice al 15% p/p (PMoV-Si y PMoNb-Si).

Luego se realizó la inclusión de los HPAs en alúmina esperando que las propiedades de este soporte, como por ejemplo su elevada acidez, puedan tener una influencia positiva en la capacidad oxidativa de los catalizadores preparados. Se observó que la alúmina, a diferencia de la sílice, posee actividad catalítica en la oxidación del DFS, y al utilizar los catalizadores con los HPAs incluidos en alúmina se obtuvieron elevados

valores de conversión en las primeras horas de reacción pero luego la oxidación prácticamente se detiene, lo cual se adjudica a la baja estabilidad de la estructura Keggin en este soporte.

Por último, buscando obtener un soporte en el que los HPAs sean estables y la actividad del catalizador heterogéneo sea mayor que la de los materiales silíceos, se sintetizaron catalizadores incluyendo los HPAs en soportes mixtos de sílice y alúmina. El soporte mixto que resultó más adecuado fue SiAl-4 (sintetizado empleando una relación de 4 de tetraetilortosilicato cada 1 de trisecbutoxido de aluminio). Los mejores resultados se obtuvieron empleando PMo y PMoNb incluidos en SiAl-4 al 15% p/p (PMo-SiAl-4 y PMoNb-SiAl-4). Ambos catalizadores pudieron ser recuperados y reutilizados, sin pérdida considerable de su actividad. PMo-SiAl-4 pudo emplearse en la oxidación selectiva de una gran variedad de sulfuros, al sulfóxido y/o la sulfona correspondiente.

Se concluye que los dos mejores soportes para realizar la inclusión de los HPAs y emplearlos en la síntesis de DFSO son sílice y SiAl-4, y los catalizadores más activos son PMoNb-Si (92% de conversión y 94% de selectividad al DFSO a las 4 h de reacción) y PMoNb-SiAl-4 (92% de conversión y 94,5% de selectividad a las 3 h). La elevada actividad de estos materiales se atribuye al bajo valor de E_{abs} de PMoNb y a la elevada acidez de PMoNb-Si y PMoNb-SiAl-4. Ambos catalizadores pudieron ser recuperados y reutilizados, sin pérdida considerable de su actividad.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/114109>