
Síntesis de silicatos SBA-15 modificados con Fe como catalizadores para reacciones de oxidación de sulfuros asistida por microondas.

Elías Verónica^{1*}, Sathicq Gabriel², Cuello Natalia¹, Tolley Alfredo³, Romanelli Gustavo², Eimer Griselda¹.

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP. 5016, Córdoba, Argentina.

²Centro 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.

³División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, CNEA, Av. E. Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina. CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

*velias@frc.utn.edu.ar.

Palabras Claves: Precursores de Hierro, Especies metálicas, SBA-15, Reactor microondas, Oxidación sulfuros.

Resumen

Catalizadores redox modificados con Fe se sintetizaron soportando diferentes precursores del metal en silicatos mesoporosos SBA-15. Se estudió la influencia de cuatro fuentes de Fe en las especies metálicas desarrolladas. Los sólidos se caracterizaron por XRD, fisisorción de N₂, TEM y espectroscopia UV-Vis DR. Las propiedades redox de los sólidos se determinaron en la oxidación de sulfuro de difenilo utilizando un reactor de microondas. La reacción se llevó a cabo en etanol como disolvente utilizando urea:H₂O₂ como oxidante. Los valores de conversión y selectividad a difenil sulfóxido fueron altos cuando los sólidos modificados con cloruros férrico y ferroso se usaron como catalizadores. Estos precursores metálicos dieron como resultado la formación de una cantidad considerable de nanoclusters en el soporte silíceo, dando lugar a materiales con alto potencial de oxidación y alta actividad catalítica. Después de 4 ciclos catalíticos, estos sólidos fueron reutilizados, sin pérdida de su actividad, mostrando una alta estabilidad de las especies de Fe cargadas en la matriz mesoporosa.

Abstract

Redox catalysts modified with Fe were synthesized supporting the metal species on SBA-15 mesoporous silicates. The influence of different Fe precursors on the developed metal species was studied. The solids were characterized by XRD, N₂ physisorption, TEM and UV-Vis DR spectroscopy. The redox properties of the solids were determined in the diphenyl sulfide oxidation using a microwave reactor. The reaction was carried out in ethanol as solvent using urea-H₂O₂ as oxidant. The conversion and selectivity to diphenyl sulfoxide values were high when the solids modified with ferric and ferrous chlorides were used as catalysts. These metal precursors result in the formation of a considerable amount of nanoclusters on the silicate support, resulting in materials with the high oxidation potential and the highest catalytic activity. After 4 catalytic cycles these solids were reused, without loss of their activity, showing the high stability of the Fe species loaded in the silicate matrix.



Introducción

A pesar que la ciencia de las nanopartículas ha ganado mucha atención, todavía existen una serie de dificultades principalmente relacionadas con su pequeño tamaño y consecuente agregación y pérdida de sus propiedades específicas. La síntesis de nanopartículas metálicas soportadas en materiales mesoporosos da lugar al desarrollo de las mismas con controlados parámetros de tamaño, forma y dispersión. En este sentido, silicatos con estructura SBA-15 despiertan cada vez más interés para el diseño de catalizadores debido a sus características estructurales que les confieren gran versatilidad. Si bien la matriz silíceá pura no presenta actividad catalítica, sus mesocanales unidimensionales de tamaño considerable pueden funcionar como nanoreactores, donde es posible desarrollar nanoespecies metálicas específicas para diferentes reacciones químicas. De esta manera pueden generarse especies metálicas altamente dispersas, catalíticamente activas y de gran estabilidad.

Por su parte, la oxidación de sulfuros es un proceso de generación de intermediarios químicos de importante aplicabilidad en industrias farmacéuticas y también es un método adecuado para la purificación de combustibles y gases mediante la eliminación de mercaptanos. Los métodos convencionales para la oxidación de sulfuros involucran procesos catalíticos homogéneos con las consecuentes desventajas de los mismos, en cuanto a la dificultad de su reciclaje y el mayor costo de las operaciones posteriores que involucran grandes consumo de energía y tiempo. En este sentido muchos esfuerzos se vienen realizando para sintetizar materiales sólidos que puedan actuar como catalizadores en fase heterogénea [1,2]. En tanto que las reacciones de oxidación asistidas por microondas tienen las ventajas de aumentar notablemente su velocidad y la homogeneidad y selectividad del calentamiento, logrando un mayor ahorro energético y control de los procesos [3]. Así, el presente trabajo reporta la influencia de diferentes precursores de Fe sobre las especies metálicas desarrolladas en silicatos SBA-15 los cuales se evalúan como catalizadores redox heterogéneos para la oxidación selectiva de sulfuro de difenilo asistida por microondas.

Experimental

Síntesis

El tamiz SBA-15 fue sintetizado siguiendo lo reportado en [4] utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, el cual fue disuelto en HCl 2 M a 40 °C. Luego de agregar tetraetoxisilano, la agitación se continuó por 4 h. Esta mezcla fue luego envejecida sin agitación a 40 °C por 20 h y finalmente 48 h a 80 °C. El sólido se lavó, secó a 60 °C y calcinó a 500 °C por 8 h. Estos tamices se modificaron por el método de impregnación húmeda, con una carga nominal de Fe del 10 %P/P, utilizando 4 fuentes diferentes del metal: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y etanol como solvente. Los sólidos fueron calcinados a 350 °C durante 3 h, excepto el material modificado con la fuente orgánica donde una temperatura de 375 °C es necesaria para eliminar el contraíón. Los materiales se denominaron Fe/SBA-15_x, donde “x” indica el precursor utilizado.

Caracterización

Patrones de difracción de Rayos X se midieron en un equipo Panalytical-Empyrean con detector PIXcel 3D en el rango de 1-3° y 20-70°. La concentración de Fe total presente en las muestras líquidas al final de la reacción, se determinó por la técnica establecida por los Métodos Estandarizados empleando fenantrolina (3500-Fe D) [5]. Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ se midieron utilizando un equipo Micromeritics TriStar II 3020 V1.03 para determinar área específica, volumen (V_p) y el diámetro de poros (D_p). Imágenes de Transmisión electrónica (TEM) se tomaron en un microscopio TECNAI F20. Espectros de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se obtuvieron

en un espectrómetro Jasco 650 equipado con esfera integradora en el rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm. El espectro original fue ajustado con diferentes bandas asociadas a las distintas especies desarrolladas, por el método de mínimos cuadrados. El ajuste de la curva permitió calcular el área relativa de cada banda con un $R^2 \geq 0,999$ y $\chi^2 < 0.0001$.

Pruebas catalíticas

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo bajo agitación a 80 °C utilizando un reactor de microondas. Para esto se preparó una solución con 0.5 mmol (93 mg) de sulfuro de difenilo y 25 mg de catalizador en 2 mL de etanol. El oxidante (urea:H₂O₂) se agregó en 2 etapas, 1 mmol al comienzo y 0.5 mmol a los 30 minutos. Diferentes muestras fueron recolectadas a intervalos regulares de tiempo. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía en fase gaseosa.

Resultados y discusión

Los patrones de DRX de los materiales sintetizados se presentan en la Figura 1A. Si bien a bajo ángulo la reflexión del plano (100) no fue posible de observar, los otros picos a mayores ángulos correspondientes a los planos (110) y (200), típicos de los tamices mesoporosos SBA-15, permitió corroborar el alto ordenamiento hexagonal de los canales mesoporosos. También es notable que la modificación con los diferentes precursores de Fe no causó alteraciones en el ordenamiento del soporte silíceo. En tanto que mediante los patrones de DRX a alto ángulo (Figura 1B) pudo inferirse la presencia de hematita α -Fe₂O₃ como fase de óxido segregado en la superficie externa de los sólidos modificados con los precursores cloruro ferroso y férrico. La ausencia de estos picos en los patrones de los materiales modificados con nitrato y acetilacetato férrico indica que, de estar presente esta fase, sería de un tamaño menor al límite de detección de la técnica.

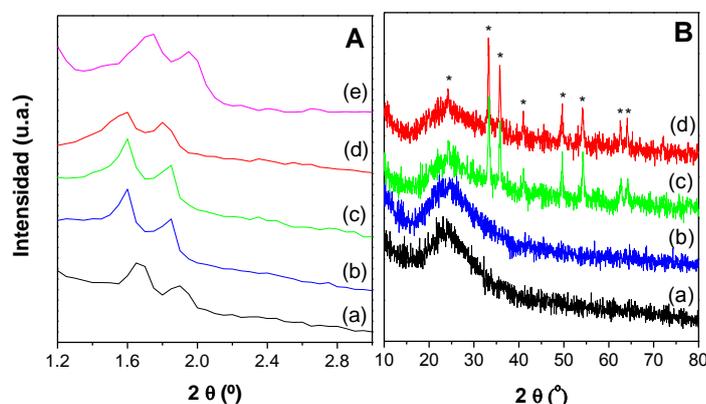


Figura 1. Patrones de DRX **A)** a bajo ángulo y **B)** a alto ángulo de los materiales sintetizados: a) Fe/SBA-15_{Fe(NO₃)₃}, b) Fe/SBA-15_{Fe(C₅H₇O₂)₃}, c) Fe/SBA-15_{FeCl₂}, d) Fe/SBA-15_{FeCl₃}.

En la Tabla 1 se presentan los datos de área específica, volumen y diámetro de poros de los mismos obtenidos por fisisorción de N₂. Como puede observarse todos los materiales presentan elevada área específica, típico de los materiales mesoporosos con estructura SBA-15. No obstante todos los parámetros se vieron algo reducidos probablemente por la presencia de las especies de óxidos depositadas. En la Figura 2 se presentan imágenes de TEM de los materiales.

En todos los sólidos se observa claramente el ordenamiento hexagonal de los canales tanto por vistas frontales como longitudinales de los mismos. Además puede observarse que, a pesar que el contenido de metal final en los materiales es similar, las especies formadas parecen ser de diferente tamaño. Así en las figuras 2 A-D se observa que existen especies de óxido llenando los canales de la estructura para los materiales modificados con nitrato y acetilacetato férricos. En estos materiales también se ven algunas partículas segregadas de muy pequeño tamaño decorando la superficie externa. En cambio en las imágenes 2E-I si bien se ven algunos canales llenos, se observan claramente partículas de mayor tamaño segregadas en la superficie externa para los sólidos modificados con cloruros.



Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados con diferentes precursores de hierro.

| Muestra | Contenido de Fe (%P/P) | Area (cm ² /g) | D _p ^a (nm) | V _P ^b (cm ³ /g) |
|--|------------------------|---------------------------|----------------------------------|--|
| SBA-15 | - | 893 | 7.03 | 1.11 |
| Fe/SBA-15 _{Fe(NO₃)₃} | 8.3 | 708 | 6.34 | 0.81 |
| Fe/SBA-15 _{Fe(C₅H₇O₂)₃} | 8.0 | 602 | 6.00 | 0.71 |
| Fe/SBA-15 _{FeCl₂} | 8.3 | 629 | 6.00 | 0.71 |
| Fe/SBA-15 _{FeCl₃} | 8.3 | 620 | 6.08 | 0.76 |

^a Calculado por colorimetría. ^{b-c} D_p y V_P calculados por BJH en la rama de adsorción.

Esto da indicios que estos precursores dieron lugar a la polimerización de las especies metálicas resultando en la agregación de las mismas, las cuales terminaron creciendo por fuera de la estructura mesoporosa. En la Figura 3 se presentan los espectros de UV-Vis RD deconvolucionados de los materiales y en la Tabla 2 los datos obtenidos de los mismos. Puede verse que todos los sólidos presentan similar contenido de especies aisladas en forma de iones anclados a la superficie. Esto

es

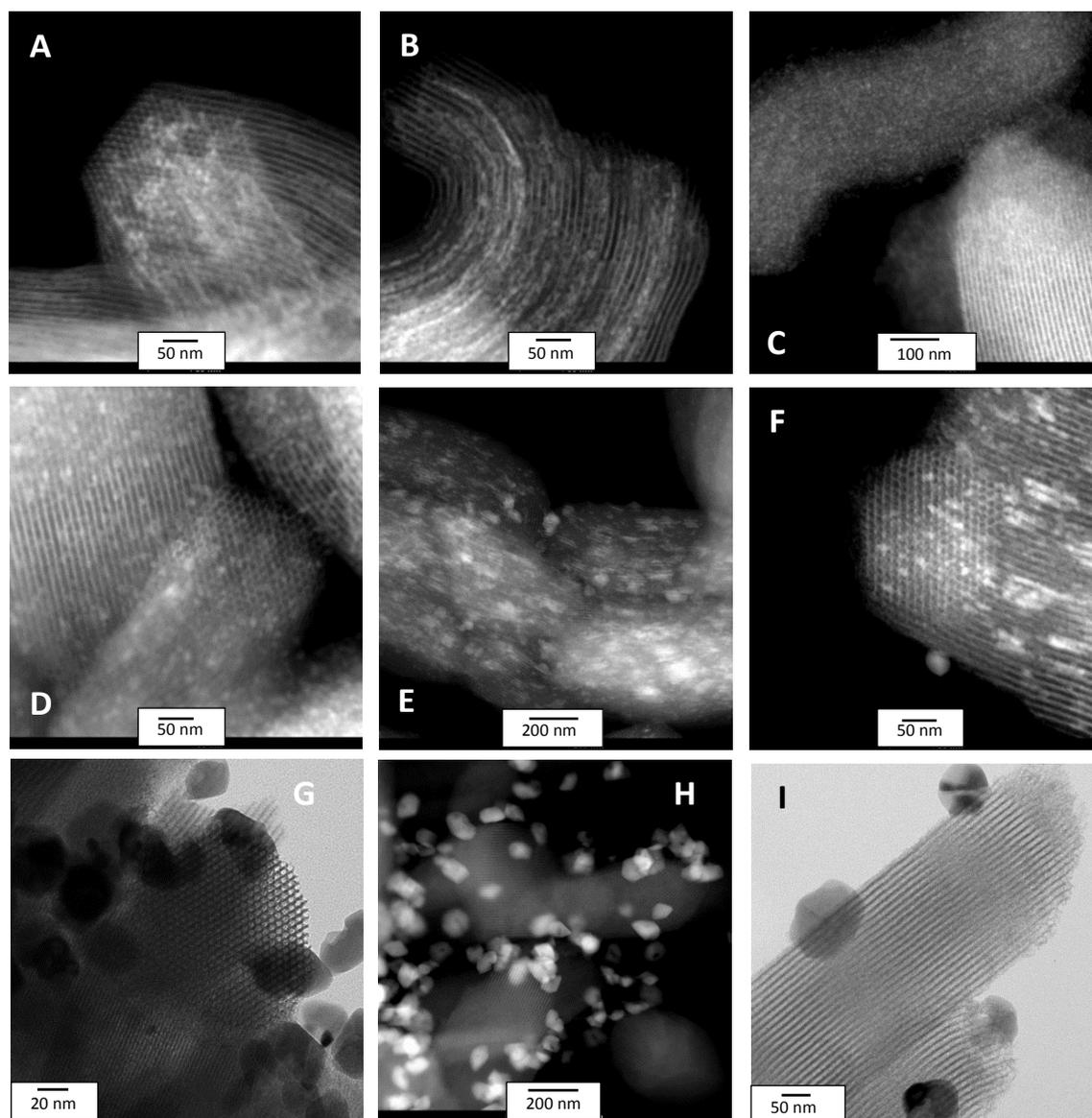


Figura 2. Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de los sólidos: (A-B) Fe/SBA-15_{Fe(NO₃)₃}, (C-D) Fe/SBA-15_{Fe(C₅H₇O₂)₃}, (E-F) Fe/SBA-15_{FeCl₂}, (G-H-I) Fe/SBA-15_{FeCl₃}.



coherente si se piensa en el método de síntesis aplicado para la incorporación del metal (impregnación), lo que indica que para el contenido de metal cargado la superficie de la matriz silícea se saturó. Luego los materiales Fe/SBA-15_{Fe(NO₃)₃} y Fe/SBA-15_{Fe(C₅H₇O₂)₃} presentan gran porcentaje de *nanoclusters* pequeños (máximo de absorción 350 nm) los cuales están comenzando a formarse. Estos

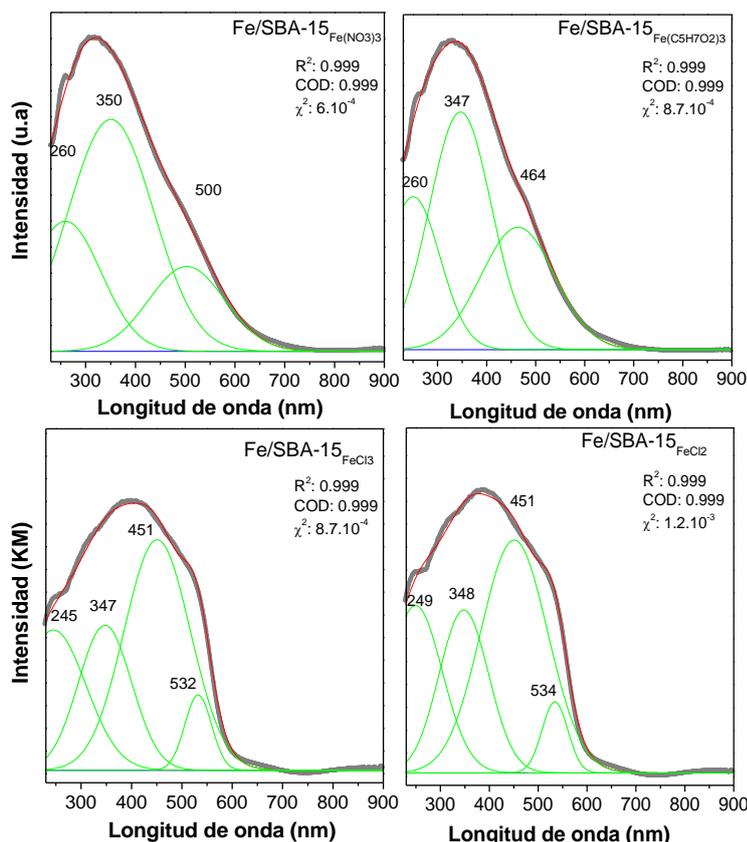


Figura 3. Espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales sintetizados.

resultan de la polimerización incipiente de las especies aisladas ancladas en la superficie, las cuales se acercan demasiado cuando se alcanza su saturación. También existe un aporte de *nanoclusters* de mayor tamaño (o nanopartículas muy pequeñas). Para estos sólidos estas últimas especies se encuentran en un porcentaje marcadamente menor que en los materiales modificados con cloruros. De hecho estos últimos sólidos presentan un notable incremento en el aporte de nanopartículas de óxido (máximo de absorción 450 nm) que se estarían formando a expensas de los *clusters* pequeños (máximo de absorción a 350 nm) por la ulterior polimerización de los mismos. En este sentido estos materiales también tienen el aporte de nanopartículas de óxido de mayor tamaño (máximo de absorción a 550 nm), las cuales ya se observaron claramente por DRX.

El color de los materiales es consistente con las especies presentes en los mismos.

Tabla 2: Composición química y distribución relativa de especies de Fe en las muestras sintetizadas.

| Muestra | Eg (eV) | Distribución de especies de Fe | | | | | | | | |
|--|---------|------------------------------------|--------|---------------------------------|--------|--------------------------------|--------|--------------------------|--------|-----|
| | | Fe ³⁺ aislado (~250 nm) | | Pequeños nanoclusters (~350 nm) | | Grandes nanoclusters (~450 nm) | | Nanopartículas (~550 nm) | | |
| | | Fe (%P/P) | % area | Fe (%P/P) | % area | Fe (%P/P) | % area | Fe (%P/P) | % area | |
| Fe/SBA-15 _{FeCl₃} | 1.5 | 8.3 | 19 | 1.6 | 25 | 2.0 | 50 | 4.1 | 7 | 0.6 |
| Fe/SBA-15 _{FeCl₂} | 1.5 | 8.0 | 19 | 1.5 | 26 | 2.1 | 49 | 3.9 | 6 | 0.5 |
| Fe/SBA-15 _{Fe(C₅H₇O₂)₃} | 1.8 | 8.3 | 19 | 1.6 | 50 | 4.2 | 32 | 2.5 | - | - |
| Fe/SBA-15 _{Fe(NO₃)₃} | 1.9 | 8.3 | 16 | 1.3 | 63 | 5.2 | 21 | 1.8 | - | - |

Así los materiales modificados con cloruros son muy anaranjados dando cuenta de la presencia de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño (Fe₂O₃) segregados por fuera de la estructura mesoporosa. Es conocido que el desempeño de un catalizador redox puede estimarse conociéndose su potencial de oxidación. Una manera de obtener este dato es determinar el borde de absorción (Eg) por

espectroscopia de UV-Vis donde mientras menor sea este valor, mayor será el potencial de oxidación del catalizador (ver Tabla 2) [6-8].

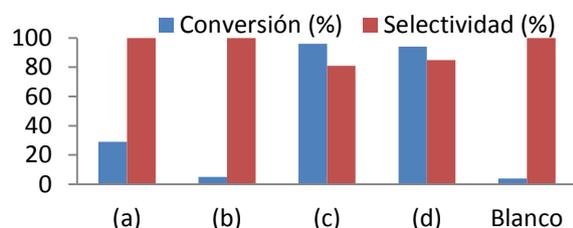
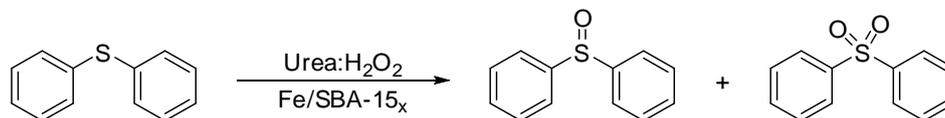


Figura 4. Conversión de difenilsulfuro y selectividad a sulfóxido para los sólidos: a) Fe/SBA-15_{Fe(NO₃)₃}, b) Fe/SBA-15_{Fe(C₅H₇O₂)₃}, c) Fe/SBA-15_{FeCl₂}, d) Fe/SBA-15_{FeCl₃}.

De los resultados de evaluación catalítica (Figura 4) puede observarse que los materiales modificados con cloruros fueron muy activos en la reacción de oxidación de sulfuro, alcanzando conversión y selectividad hacia sulfóxido mayores al 90 % y 80 %, respectivamente, luego de 45 minutos de reacción asistida por microondas. La estabilidad de los sólidos fue evaluada re-utilizando los catalizadores Fe/SBA-15_{FeCl₃} y Fe/SBA-15_{FeCl₂} hasta por 4 ciclos, sin observarse pérdida de la actividad.



Esquema 1. Oxidación selectiva de difenilsulfuro utilizando los catalizadores sintetizados.

Se ha propuesto que la oxidación de difenilsulfuro a difenilsulfóxido utilizando peróxido como oxidante y catalizadores metálicos, se inicia a partir de la formación de una especie peroxo/metal intermediaria. [9]. Así, el menor borde de absorción calculado para los sólidos modificados con cloruros (Tabla 2) está asociado al mayor potencial de oxidación de estos catalizadores y sería la razón de la mayor actividad catalítica observada para los mismos.

Conclusiones

Se sintetizaron con éxito silicatos mesoporosos SBA-15 modificados con distintos precursores de Fe. Los mismos presentaron excelente ordenamiento estructural el cual se corroboró por DRX, fisisorción de N₂ y TEM. La distinta naturaleza de los precursores del metal utilizados dio lugar a la formación de diferentes especies de Fe en cuanto a su tamaño y disposición en la estructura. Los materiales modificados con cloruro férrico y ferroso presentaron los menores bordes de absorción (mayores potenciales de oxidación). Esto se tradujo en la elevada actividad catalítica de los mismos alcanzando en solo 45 minutos altos porcentajes de conversión y selectividad a sulfóxido, cuando la reacción fue asistida por un reactor de microondas en presencia de urea:H₂O₂ como oxidante.

Referencias

- [1] R. Frenzel, D. Morales, G. Romanelli, G. Sathicq, M. Blanco, L. Pizzio; *J. Molecular Catal. A* 420 (2016) 124-133.
- [2] V. Palermo, G. Romanelli, P. Vázquez; *J. Molecular Catal. A* 373 (2013) 142-150.
- [3] X. Mao, Q. Kang, Y. Liu, A. Siyal, W. Ao, J. Fu, Z. Deng, Y. Song, J. Dai; *Energy* 168 (2019) 573-584.
- [4] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer. *Microporous Mesoporous Mater.* 236 (2016) 218-227.
- [5] A. Greenberg, L. Clesceri, A. Eaton. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* American Public Health Association, Water Pollution Control Federation; 18th ed. Washington, DC : American Public Health Association,(1992).
- [6] D. Park, S. Park, Y. Bang, I. Song; *Appl. Catal. A* 373 (2010) 201-207.
- [7] K. Barteau, J. Lyons, M. Barteau; *Topics Catal.* 41 (2006) 55-62.
- [8] R. Weber, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2999-3005.
- [9] A. Maciucă, C. Ciocan, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea.; *Catal. Today* 138 (2008) 33-37.