

Caracterización térmica de silicatos de circonio modificado con azufre

ESTEBAN, Heriberto†, GARCÍA, Ricardo*, RAMOS, Claudia Esmeralda, ROBLES, Sergio, SANDOVAL, Guillermo, ARREGOITIA, Ma. Isabel y PARAGUAY, Francisco

Recibido 14 de Enero, 2015; Aceptado 4 de Marzo, 2015

Resumen

Los silicatos de circonio fueron preparados por un método no hidrotérmico, la preparación de los materiales fue muy rápida y sencilla en comparación con los métodos tradicionales de síntesis para ésta familia de sólidos mesoporosos. Los materiales resultantes fueron caracterizados por análisis térmico y por espectroscopia FTIR-piridina. Los resultados TGA muestran que a 600 °C los materiales son estables térmicamente, por esta razón fueron calcinados a 600 °C. La introducción del óxido de circonio en la estructura del silicato puro promovió la acidez del sólido, sin embargo, esta no se incrementó con la adición de iones sulfatos en el precursor del silicato.

Silicato de circonio, sulfato, Acidez

Abstract

Zirconium silicates were prepared by a non-hydrothermal method, preparation of materials was very quick and simple compared to the traditional methods of synthesis for this family of mesoporous solids. The resulting materials were characterized by thermal analysis and FTIR-pyridine spectroscopy. The TGA results show that at 600°C the materials are stable thermally, for this reason these were calcined at 600°C. The introduction of zirconium oxide in the structure of pure silicate improves the acidity in the solids, however it was not increased with the addition of sulphur ions in the precursors of silicates.

Zirconium silicate, Sulfate, Acidity

Citación: ESTEBAN, Heriberto, GARCÍA, Ricardo, RAMOS, Claudia Esmeralda, ROBLES, Sergio, SANDOVAL, Guillermo, ARREGOITIA, Ma. Isabel y PARAGUAY, Francisco. Caracterización térmica de silicatos de circonio modificado con azufre. Revista de Energía Química y Física 2015, 2-2: 278-282

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los silicatos porosos como son la MCM y SBA tienen áreas específicas elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes de fases activas, la preparación de éstos materiales requiere de tensoactivos o surfactantes para la formación de micelas, cuyas formas y tamaños dependen esencialmente de los métodos de preparación y parámetros de síntesis. Entre los métodos de síntesis más comunes se encuentran los métodos hidrotérmicos (Bhagiyalakshmi y col. 2010), neutralización retrasada (Chen y col. 2001) y síntesis por microondas (Cao y col. 2009). Los silicatos obtenidos a partir de estos métodos poseen estructura porosa uniforme y arreglos ordenados, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y acidez superficial débil que limita su aplicación como catalizador o soporte. La introducción de metales de transición como el circonio (Jiang y col. 2010) en la estructura del silicato promueve la acidez y mejora el desempeño catalítico, otra forma de aumentar más la acidez en los silicatos de circonio es mediante impregnaciones con iones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y heteropoliácidos (Alharbi y col. 2014), resultando en materiales estables térmicamente y activos en reacciones de deshidratación de alcoholes, isomerización, alquilación, etc. (Trakarnpruk, 2013, Gupta y Satya, 2014, Chang y col. 2002, Ramos y col. 2001).

En el presente trabajo de investigación, se muestra el proceso de síntesis de un silicato de circonio y un silicato de circonio sulfatado a partir de un método de síntesis rápido y sencillo en comparación con los métodos tradicionales donde se invierte mucho tiempo para la preparación de éstos silicatos mesoporosos. Éste método no hidrotérmico permite obtener materiales con propiedades texturales y estructurales semejantes a los obtenidos con los métodos de síntesis ya mencionados.

Metodología

La preparación de los silicatos de circonio se realiza siguiendo la metodología reportada por Sepehrian y col. 2006, en la cual se usa bromuro de cetil-trimetil-amonio (Aldrich; 99%) como agente estructurante mezclado con agua destilada por 15 min y posteriormente, a esta solución se le adiciona una cantidad conocida de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$; Aldrich), homogeneizando en agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. El pH de la solución alcalina se ajusta de un valor de 12 hasta 9 mediante la adición de H_2SO_4 2 M. A ésta mezcla resultante se le adiciona por goteo lento una solución de oxiclورو de circonio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; E. Merck, 98%) y se homogeniza mediante agitación constante por 4 h a temperatura ambiente. El precipitado obtenido es filtrado, lavado y finalmente secado a 80 °C durante 48 h. El polvo blanco resultante se divide en dos porciones: la primera se calcina a 600 °C por 6 h en flujo de aire extraseco, denominándose silicato de circonio mesoporoso (ZSM) y la segunda porción del polvo se impregna con una solución de H_2SO_4 2 M por la técnica de humedad incipiente, depositando 12% en peso teórico de iones sulfatos (SO_4^{2-}), el secado del material sulfatado fue a 80° C por 12 h. La calcinación se realiza bajo las mismas condiciones material ZSM. A este material resultante se le denomina silicato de circonio sulfatado (12SZSM).

Los materiales sólidos fueron caracterizados por análisis térmico y espectroscopía FTIR-piridina.

Resultados

La figura 1 y 2 muestra el comportamiento térmico de los precursores ZSM y 12SZSM, en ambos materiales se observa tres etapas de pérdida de peso.

En la primera etapa, la pérdida de peso es aproximadamente del 5% entre temperatura ambiente y 100 °C, debido a la eliminación del agua fisisorbida (Souza y col. 2011). La segunda etapa, se observa en el rango de 100 y 350 °C la cual se atribuye a la eliminación del agente estructurante (Occelli y col. 1999). En éste intervalo del tratamiento térmico el material ZSM pierde el 23% de peso mientras que el material 12SZSM pierde aproximadamente 19% en peso, de acuerdo a los reportado por Souza y col. 2011, en esta etapa existe una interacción fuerte entre los grupos aminos resultantes de la descomposición del agente estructurante con las especies dopantes provocando un taponamiento en los poros del material que impide una fácil evacuación de la materia orgánica, por lo que se necesita mayor temperatura para su eliminación. Este comportamiento lo presenta el material 12SZSM que tiene una menor pérdida de peso a diferencia del silicato modificado solamente con circonio. Finalmente, la última etapa de pérdida de peso se da en el rango de 350 y 600 °C. En este rango de temperatura todavía se tiene pérdida de peso por eliminación de materia orgánica residual, así como también, pérdida de peso por deshidroxilación de los precursores para formar enlaces Si-O-Si (Souza y col. 2011).

Por otra parte, en la curva DTG se observan señales de salida de materia en el rango de 50 °C hasta los 331 °C, relacionados con los procesos de eliminación de agua ocluida físicamente en la porosidad de los precursores y eliminación de materia orgánica. La salida de materia centrada en 497 °C se debe a la condensación de los grupos silanos y eliminación de los grupos sulfatos para el caso del material 12SZSM, el cual presenta una pérdida de peso en la curva TG del 18% indicando que existe eliminación de especies sulfatos. La pérdida de peso total para los materiales fue de alrededor del 40%.

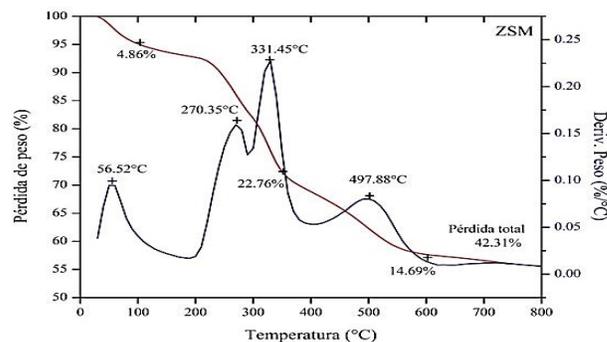


Figura 1 Análisis térmicos (TG-DTG) del silicato de circonio mesoporoso (ZSM)

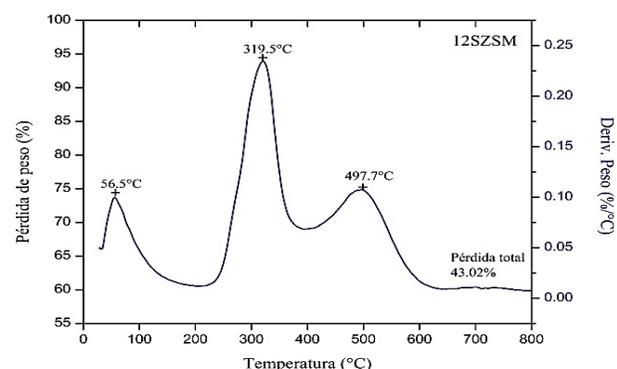


Figura 2 Análisis térmico (TG-DTG) del material 12SZSM.

Los espectros de adsorción de piridina de los materiales ZSM y 12SZSM se muestran en la figura 3 y 4. Ambos materiales presentan sitios ácidos Lewis en 1445, 1580, 1595 y 1609 cm^{-1} los cuales son originados por la presencia de átomo de circonio en la estructura del silicato mesoporoso (Occelli y col. 1999, Pizzio y col. 2003), la impregnación del material ZSM en fase precursora con iones sulfatos modifica ligeramente la naturaleza ácida del material 12SZSM debido a que los grupos sulfatos en asociación con moléculas de agua permiten la formación de sitios ácidos tipo Brönsted, observando una señal débil en la región de 1544 cm^{-1} (Fuentes y col. 2006), así como también, una señal en 1490 cm^{-1} atribuida a sitios ácidos del tipo Brönsted-Lewis. En general, se puede decir que el material ZSM presenta sitios ácidos débiles y el material 12SZSM sitios ácidos de intensidad, débil, intermedia y fuerte.

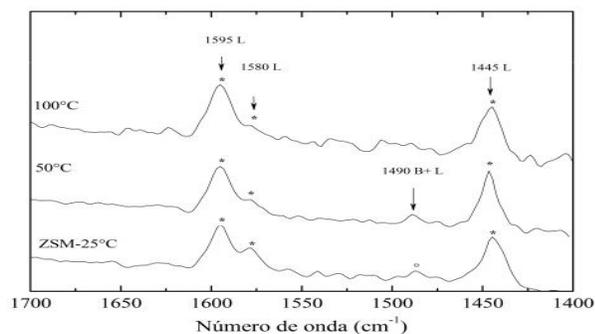


Figura 3 Espectroscopia FTIR con adsorción de piridina del silicato de circonio mesoporoso

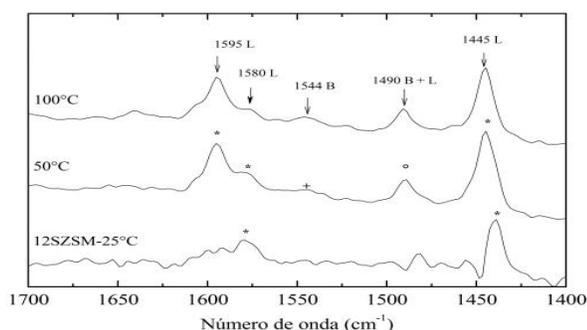


Figura 4 Espectroscopia FTIR con adsorción de piridina del silicato de circonio sulfatad

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 208429. Agradecimiento al Dr. Brent Handy por su colaboración para los análisis de IR-Piridina. Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo económico otorgado a través del proyecto no. 5531.15-P

Conclusiones

Los silicatos preparados presentaron carácter ácido y fueron estables térmicamente. La sulfatación en la etapa precursora del silicato no mostro incremento en la acidez como se esperaba, por lo que será necesario realizar la sulfatación en en otra etapa.

Referencias

Alharbi, W., Brown, E., Kozhevnikova, E. F., Kozhevnikov, I. V. (2014). Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase, *Journal of Catalysis*, 319, 174–181

Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha R., Jang, Hyun T. (2010). Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 928–938,

CAO, Y., WEI, H. J., XIA, Z. N. (2009). Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s659-s664.

Chen, C. L., Cheng, S., Lin, H. P., Wong, S. T., Mou, C.Y. (2001). Sulfated zirconia catalyst supported on MCM-41 mesoporous molecular sieve, *Applied Catalysis A: General*, 215, 21–30

Chang, L. C., Tao, L., Soofin, C. Nanping Xu, Chung, Y. M. (2002). Catalytic behavior of alumina-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica in butane isometization, *Catalysis Letters*, 78, 223-229.

Fuentes, D., Santamaría, J., Mérida, J., Rodríguez, E., Jiménez, A., Maireles, P., Moreno, R., Mariscal, R. (2006). Evaluation of the acid properties of porous zirconium-doped and undoped silica materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2182–2189.

Gupta P., Satya P. (2014). Solid acids: Green alternatives for acid catalysis, *Catalysis Today*, 236, 153-170.

Jiang, T. S., Li, Y. H., Zhou, X. P., Zhao, Q., Yin, H. B. (2010). Thermal and hydrothermal stability of ZrMCM-41 mesoporous molecular sieves obtained by microwave irradiation, *J. Chem. Sci.*, 122, 371–379.

Occelli, M. L., Biz, S., Auroux, A., (1999). Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure, *Applied Catalysis A: General*, 183, 23-239.

Pizzio, L. R., Vázquez, P. G., Cáceres, C. V., Blanco, M. N. (2003). Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, *Applied Catalysis A: General*, 256, 125–139.

Ramos, C. E., Domínguez, J. M., Sandoval, G, Mantilla, A., Ferrat, G. (2001). Isobutane alkylation with C4 olefins on a sulfonic solid acid catalyst system based on laminar clays, *Catalysis Today*, 65, 391–395.

Sepehrian, H., Khanchi, A. R., M. K., Rofouci, S., Husain W. (2006). Non-Thermal Synthesis of Mesoporous Zirconium Silicate and its Characterization, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3, 253-257.

Souza, L. K. C., Pardaul, J. J. R., Zamian, J. R., da Rocha Filho, G. N., da Costa C. E. F. (2011). Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials, *J Therm Anal Calorim*, 106, 355–361

Trakarnpruk, W. (2013). Dehydration of ethanol over copper and cerium phosphotungstates supported on MCM-41, *Mendeleev Commun.*, 23, 168–170.

Wang, J. A., Chen, L. F., Noreña, L. E., Navarrete, J., Llanos, M. E., Contreras, J. L., Novaro, O. (2008). “Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr–MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 61–76.