

## Síntesis y caracterización de catalizadores hidrofóbicos basados en MgO

**Mailen E. PERONE**

*Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (UNL-CONICET), Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje "El Pozo" (3000) Santa Fe, Argentina*

Área Temática: Ingeniería

Sub-área: Materiales

### INTRODUCCIÓN

Los catalizadores sólidos básicos no son corrosivos y permiten una fácil separación y recuperación del medio de reacción. Ofrecen alta viabilidad desde el punto de vista ambiental y económico para la síntesis de productos químicos finos [Y. Ono *et al*, 2003].

El MgO, debido a sus reconocidas propiedades básicas, es ampliamente utilizado en reacciones de síntesis orgánica. Sin embargo, no puede ser utilizado en reacciones en fases acuosas o alcohólicas, debido a que se produce la disolución del óxido en agua, que culmina con la precipitación de pequeñas partículas de Mg(OH)<sub>2</sub> [S.O. Baumann *et al*, 2015]. Un método alternativo para incrementar la hidrofobicidad sin reducir las propiedades básicas de los catalizadores es la sililación de la superficie externa con compuestos organosilanos.

Los objetivos de este trabajo fueron preparar y caracterizar distintos catalizadores basados en MgO con propiedades hidrofóbicas.

### METODOLOGIA

#### Síntesis de los catalizadores

El precursor Mg(OH)<sub>2</sub> fue obtenido por rehidratación de MgO comercial (Sigma Aldrich). Posteriormente, el Mg(OH)<sub>2</sub> fue descompuesto y estabilizado a distintas temperaturas (673, 773 y 873K) [J.I. Di Cosimo *et al*, 1996]. De esta manera, se obtuvieron los sólidos MgO-673, MgO-773 y MgO-873, reservándose además una porción de Mg(OH)<sub>2</sub> sin tratar térmicamente.

Para la síntesis de los catalizadores de MgO hidrofobizados se utilizó otra preparación de MgO obtenido también a partir de MgO comercial (Carlo Erba) por la misma técnica de rehidratación y calcinado en aire a 673K. A este sólido se lo llamó MgO-H. El catalizador MgO-H fue hidrofobizado por sililación directa con trimetilclorosilano, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl (TMCS) empleando una solución de TMCS (relación (TMCS)/MgO= 1.5 mmol TMCS/g de MgO). Este catalizador fue designado como MgO-TMCS.

El MgO hidrofobizado por recubrimiento con sílice en forma de tetraetil ortosilicato, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS), fue sintetizado empleando el MgO-H como material de partida y se lo llamó MgO-TEOS. A una solución de TEOS, se le agregó el MgO de manera que la relación molar porcentual Si<sup>4+</sup>/(Si<sup>4+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)x100 fue del 20%. Posteriormente, el catalizador MgO-TEOS, fue tratado con TMCS utilizando el mismo procedimiento empleado para el catalizador MgO-TMCS, obteniéndose el catalizador MgO-TEOS-TMCS. Los catalizadores obtenidos por ambos procedimientos de hidrofobización fueron finalmente calcinados a 373K.

#### Caracterización de los catalizadores

El área superficial BET (S<sub>g</sub>), el volumen de poro (P<sub>v</sub>) y el tamaño de poro (P<sub>s</sub>) fueron determinados por fisorsión de N<sub>2</sub> a 77K en un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. Las propiedades estructurales se analizaron por difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro Shimadzu XD-D1. Se identificó la estructura cristalina y se determinaron el tamaño de cristal y el parámetro de red (a) del MgO en cada caso.

Proyecto: CAI+D 2011 N° 64-104 "Valorización de monosacáridos vía reacciones de deshidratación y esterificación empleando catalizadores sólidos ácidos", Directora: Verónica K. Díez.

Directora de la autora: Verónica K. Díez, Co-Director de la autora: Cristián A. Ferretti

Los cambios químicos superficiales que experimentan los catalizadores hidrofobizados al ser tratados térmicamente a temperaturas crecientes y la estabilidad de los mismos se analizaron cualitativamente por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La densidad de sitios básicos ( $n_b$ ) de los catalizadores sin hidrofobizar se midió por desorción a temperatura programada (TPD) de CO<sub>2</sub> preadsorbido a temperatura ambiente.

El grado de hidrofobización de los catalizadores MgO-TMCS, MgO-TEOS y MgO-TEOS-TMCS se evaluó empleando una mezcla de vaselina líquida (fase no acuosa) y agua destilada (fase acuosa) (1:1). La técnica también fue aplicada al MgO-H con fines comparativos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos durante la caracterización físicoquímica de los catalizadores de MgO calcinados a diferente temperatura se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se produce una reducción del volumen ( $P_v$ ) y el tamaño del poro ( $P_s$ ), lo que conlleva una disminución del área superficial ( $S_g$ ). Si bien los catalizadores MgO-673 y MgO-H fueron obtenidos por el mismo procedimiento, ambos presentaron diferentes propiedades texturales. El MgO-H presentó un considerable incremento en la  $S_g$  y  $P_v$ , en relación al MgO-673. Dichas diferencias podrían deberse al diferente grado de hidratación del MgO obtenido inicialmente por rehidratación de diferentes MgO comerciales. En los catalizadores hidrofobizados se observó una disminución de la  $S_g$  y del  $P_v$  respecto del MgO-H, lo cual podría ser atribuido a la modificación química superficial (bloqueo parcial de los poros) producida por los grupos alquilo voluminosos presentes en la superficie [P. K. Jal *et al*, 2004]. Por otro lado, para el catalizador tratado sólo con TEOS (MgO-TEOS), el  $P_s$  se mantuvo constante respecto al precursor, mientras que el en MgO-TMCS y MgO-TEOS-TMCS sufrió un incremento.

El análisis por XRD de los catalizadores de MgO (no mostrados aquí), reveló la presencia de una única fase cristalina: MgO Periclase (ASTM 4-0829). A partir de los difractogramas obtenidos se calculó la constante de celda unitaria ( $a$ ), considerando simetría cúbica centrada en las caras (Tabla 1). También se determinó el tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer y la cristalinidad. Como puede apreciarse, el parámetro de red  $a$  disminuye a medida que crece la temperatura de calcinación. Esta contracción de la celda unitaria del MgO fue acompañada de un incremento del tamaño de cristal. Mientras que la cristalinidad, exhibe un ligero incremento a medida que aumenta la temperatura de estabilización. Estos resultados sugieren un mayor

**Tabla 1.** Propiedades físicoquímicas de los catalizadores sólidos basados en MgO.

| Catalizador   | Propiedades texturales       |                               |               | Análisis estructural por XRD |                          |                      |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|----------------------|
|               | $S_g$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $P_v$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $P_s$<br>(nm) | Parámetro de red, $a$<br>(Å) | Tamaño de cristal<br>(Å) | Cristalinidad<br>(%) |
| MgO-673       | 89                           | 0.42                          | 196           | 4.246                        | 131.9                    | 94.3                 |
| MgO-773       | 66                           | 0.40                          | 24            | 4.243                        | 138.3                    | 96.5                 |
| MgO-873       | 45                           | 0.22                          | 20            | 4.221                        | 164.8                    | 96.3                 |
| MgO-H         | 194                          | 0.63                          | 13            | 4.214                        | 73.1                     | 86.3                 |
| MgO-TMCS      | 73                           | 0.42                          | 23            | 4.208                        | 70.2                     | 81.1                 |
| MgO-TEOS      | 101                          | 0.32                          | 13            | 4.246                        | 70.6                     | 77.9                 |
| MgO-TEOS-TMCS | 49                           | 0.21                          | 17            | 4.243                        | 79.6                     | 91.0                 |

ordenamiento de la estructura cristalina del MgO a medida que aumenta la temperatura de calcinación. En los difractogramas obtenidos para los catalizadores de MgO hidrofobizados

(no mostrados aquí), se observó que la fase cristalina MgO Periclase continúa presente en todas las muestras y en el óxido MgO-H además, aparece otra fase de Mg(OH)<sub>2</sub> llamada Brucita (ASTM 7-239). Esta fase no se detectó en los catalizadores tratados con TEOS, pero sí está presente el sólido MgO-TMCS.

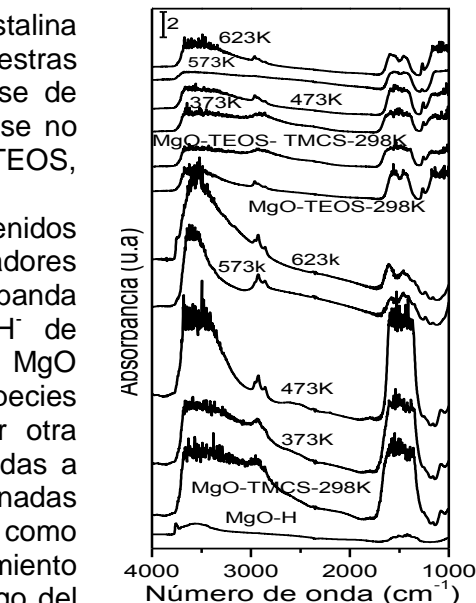
En la Figura 1, se presentan los espectros obtenidos durante la caracterización por FTIR de los catalizadores sintetizados. Como puede observarse, la banda presente a 3750 cm<sup>-1</sup> atribuida a grupos OH<sup>-</sup> de diferente coordinación presentes en el MgO desaparece, indicando que el Si de las especies sililantes interactúa con esos grupos OH<sup>-</sup>. Por otra parte, aparecen luego de la hidrofobización bandas a aproximadamente 2900 cm<sup>-1</sup>, las cuales son asignadas a estiramientos C-H de los grupos alquilo, así como también, bandas a 1100 cm<sup>-1</sup> asignadas al estiramiento Si-C. Estas bandas continúan presentes aún luego del tratamiento a 573K, lo que confirma una alta estabilidad térmica de estos materiales lo que permitiría su potencial aplicación catalítica a altas temperaturas

Las propiedades básicas de los catalizadores de MgO calcinados a diferentes temperaturas se investigaron por TPD de CO<sub>2</sub>. La velocidad de desorción de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura se presenta en la Figura 2. La densidad total de sitios básicos ( $n_b$ , μmol/m<sup>2</sup>) fue determinada por integración de los perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> y se presentan en la Tabla 2. Como puede apreciarse la estabilización del MgO a temperaturas crecientes disminuye de manera notable la densidad de sitios básicos, de manera que a mayor temperatura de estabilización, menor es el valor de  $n_b$ . La complejidad de los perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> (Figura 2) sugiere la existencia de superficies catalíticas no uniformes, conteniendo más de un tipo de sitio básico.

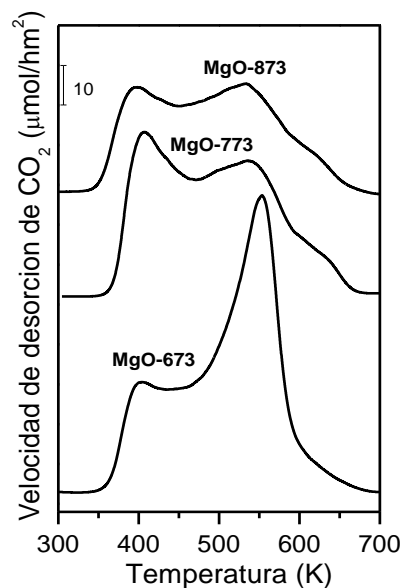
Por deconvolución de los perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> de la Figura 2, se determinó la densidad de tres sitios básicos de diferente fuerza y naturaleza [J. I. Di Cosimo, 2014]. Estos sitios son los iones O<sup>-2</sup> de baja

**Tabla 2.** Propiedades básicas superficiales de los catalizadores basados en MgO.

| Muestras | Densidad de sitios básicos (μmol/m <sup>2</sup> ) |                      |                  |                  |
|----------|---|----------------------|------------------|------------------|
|          | Débiles<br>$n_{OH}$                               | Medios<br>$n_{Mg-O}$ | Fuertes<br>$n_O$ | Totales<br>$n_b$ |
| MgO-673  | 1.13  | 2.28                 | 2.79             | 6.21             |
| MgO-773  | 1.48  | 1.88                 | 2.59             | 5.95             |
| MgO-873  | 1.13  | 2.44                 | 1.58             | 5.15             |
| MgO-H    | 0.46  | 0.81                 | 2.80             | 4.08             |
| MgO-TEOS | 0.41  | 0.26                 | 0.09             | 0.76             |



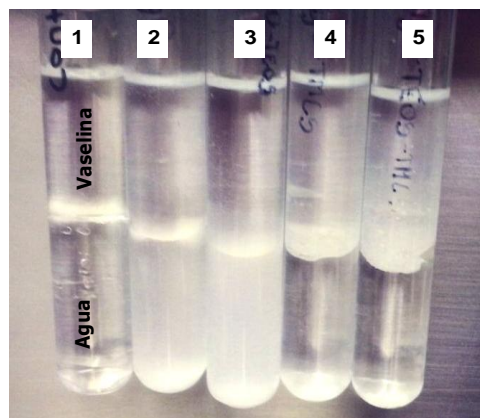
**Figura 1.** FTIR de los catalizadores MgO-H, MgO-TMCS, MgO-TEOS y MgO-TEOS-TMCS.



**Figura 2.** TPD de CO<sub>2</sub> de los catalizadores MgO-673, MgO-773 y MgO-873.

coordinación, fuertemente básicos ( $n_O$ ), la especie O<sup>-2</sup> en pares de metal-oxígeno, de mediana fuerza básica ( $n_{Mg-O}$ ) y grupos OH<sup>-</sup> débilmente básicos ( $n_{OH}$ ). Como puede observarse en la Tabla 2, a medida que aumenta la temperatura de estabilización, menor es la densidad de sitios básicos fuertes, mientras que crece

en general la densidad de sitios de mediana fuerza básica. Por otro lado, los sitios débiles se mantienen constantes. La disminución de los sitios fuertes explica que la basicidad del MgO disminuya al aumentar la temperatura de estabilización. Por otra parte, el catalizador MgO-TEOS presenta una disminución notable en los sitios fuertes y medios, respecto al material de partida (MgO-H), mientras que la densidad de sitios débiles prácticamente se mantiene constante. Los resultados obtenidos durante los ensayos realizados con el objeto de evaluar la hidrofobicidad de los sólidos MgO-TMCS, MgO-TEOS y MgO-TEOS-TMCS se presentan en la Figura 3. Como puede observarse, los catalizadores basados en MgO y tratados con TMCS (Ensayo 4 en Fig. 3) y TEOS-TMCS (Ensayo 5 en Fig. 3) resultaron hidrofóbicos cuando fueron suspendidos en la mezcla de vaselina y agua, ya que no fueron humedecidos por el agua sino que quedan suspendidos en la fase vaselina. Por otro lado, el catalizador MgO-TEOS resulta parcialmente hidrofóbico ya que queda suspendido tanto con el agua como con la vaselina.



**Figura 3.** Ensayo de hidrofobicidad realizado sobre catalizadores de MgO tratado con TMCS y TEOS: (1) mezcla de vaselina-agua; (2) MgO-H de referencia; (3) MgO-TEOS; (4) MgO-TMCS; (5) MgO-TEOS-TMCS.

## CONCLUSIONES

Se requiere temperaturas superiores a 673K en atmosfera libre de agua y CO<sub>2</sub> para descomponer totalmente Mg(OH)<sub>2</sub> y obtener MgO estructuralmente estable. La estabilización a temperaturas variables entre 673 y 873K modifica notablemente las propiedades estructurales y superficiales del catalizador. El aumento en la temperatura de estabilización produce una contracción de la celda unitaria de la red del MgO y un incremento de su cristalinidad. Los resultados de FTIR mostraron que los catalizadores son estables térmicamente aún hasta 623K. A su vez, la densidad de sitios básicos de diferente naturaleza y fuerza varía de modo tal que el número de sitios básicos fuertes disminuye con el aumento de la temperatura de estabilización. El proceso de hidrofobización con TMCS provocó una disminución del área superficial y del volumen de poro respecto precursor, mientras que con TEOS el tamaño de poro se mantuvo constante. Además, impide la solubilización total del MgO en el medio acuoso. Los catalizadores basados en MgO y tratados con TMCS presentan mayor afinidad por la fase no acuosa, es decir, resultaron más hidrofóbicos que el MgO-TEOS.

## BIBLIOGRAFIA

- Y. Ono, 2003. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. *J. Catal.*, 216, 406-415.
- S.O. Baumann, J. Schneider, A. Sternig, 2015. Size Effects in MgO Cube Dissolution. *Langmuir*, 31, 2770-2776.
- J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, 1996. Base catalysis for the synthesis of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. *Appl. Catal. A: Gen.* 137, 149-166.
- P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 62, 1005-1028.
- J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. Ferretti, C. R. Apesteguía, 2014. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites. *Catalysis*, 26, 1-28.