

La Academia de Catálisis y la Facultad de Química de la UAEMéx
Otorgan la presente

Constancia

**A: Heriberto Esteban Benito, Ricardo García Alamilla,
Juan Manuel Hernández Enríquez,
José Guillermo Sandoval Robles and
Francisco Paraguay Delgado**

por la presentación del trabajo:

Síntesis y Caracterización de Silicatos de Circonio.

**durante el XIV Congreso Mexicano y V Congreso Internacional de Catálisis,
que se llevó a cabo del 19 al 24 de abril de 2015 en Valle de Bravo, Estado de México**

Dr. Luis Cedeño Caero
Presidente de la Academia de Catálisis

Dra. Reyna Natividad Rangel
Presidente del Comité Organizador

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICATOS DE CIRCONIO

Heriberto Esteban Benito^a, Ricardo García Alamilla^{a}, Juan Manuel Hernández Enríquez^a, G. Sandoval Robles^a,
Francisco Paraguay Delgado^b*

^a *División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, J. Rosas y J. Urueta S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, C.P. 89440, México.*

^b *Centro de investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Av. Miguel Cervantes 120 corredor industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31109, México. [*ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx](mailto:ricardogarcia.alamilla@yahoo.com.mx)*

Introducción

La preparación de materiales mesoporosos requiere de tensoactivos o surfactantes para la formación de micelas, cuyas formas y tamaños dependen esencialmente de parámetros de síntesis como pH y temperatura, y de métodos de preparación como el hidrotérmico (1), neutralización retrasada (2), síntesis por microondas (3), etc. La literatura reporta que los silicatos sintetizados de esta forma presentan una estructura porosa uniforme que conlleva a una alta área específica, sin embargo, presentan baja estabilidad térmica y acidez superficial débil que limita su aplicación como catalizador en reacciones de alquilación e isomerización de parafinas ligeras (4), este hecho ha promovido el desarrollo de materiales mesoporosos modificados con metales de transición para promover su acidez y mejorar su desempeño catalítico (5-7). Con tal objetivo, en el presente trabajo se aborda la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con circonio y iones sulfato, depositando por humedad incipiente 6 y 12% peso teórico de los aniones dopantes (SO_4^{2-}).

Experimental

La MCM-41 se sintetizó utilizando bromuro de cetil-trimetil-amonio como agente estructurante, el cual se mezcló con agua destilada por 15 minutos y posteriormente, a esta solución se le adicionó una cantidad conocida de silicato de sodio, homogeneizándose en agitación constante durante 30 min. El pH de la solución alcalina se ajustó de un valor de 12 hasta un valor de 9 mediante la adición de H_2SO_4 2 M. El precipitado obtenido se filtró, lavó y secó a 80°C durante 48 h. El polvo resultante se calcinó a 600°C por 6 h en flujo de aire extraseco, obteniéndose el material mesoporoso denominado M41. Para obtener un material mesoporoso modificado con circonio se siguió el mismo procedimiento de síntesis de una MCM-41 pura y después del ajuste de pH de la solución alcalina, se adicionó por goteo lento una solución de oxiclورو de circonio incorporándose homogéneamente con agitación constante durante 4 h a temperatura ambiente. Los procedimientos de filtrado, lavado y secado se realizaron a las mismas condiciones que el material puro. El sólido obtenido se dividió en tres partes, dos de las cuales se impregnaron con una solución de H_2SO_4 mediante la técnica de humedad incipiente, tratando de depositar 6 y 12% peso teórico de iones sulfato. La calcinación de estos tres últimos materiales también se realizó a 600°C por 6 h en flujo de aire extraseco, denominándose a estos materiales mesoporosos ZM41, 6SZM41 y 12ZSM41, respectivamente. La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X, fisiorción de nitrógeno, espectroscopía de infrarrojo, titulación potenciométrica con *n*-butilamina y microscopía electrónica de transmisión.

Resultados y discusión

Todos los materiales sintetizados muestran patrones de difracción de rayos X característicos de materiales mesoporosos tipo MCM-41, sin embargo, la señal que caracteriza la simetría hexagonal ordenada del material mesoporoso puro (8), localizada a 2.5° en la escala 2 theta, disminuye su intensidad por efecto de la incorporación de átomos de circonio y iones sulfato durante la síntesis de este material, lo cual infiere un deterioro en la uniformidad de la estructura mesoporosa de la MCM-41 (Figura 1a). Los materiales ZM41, 6SZM41 y 12ZSM41 también presentaron pequeñas señales de difracción en 30 , 50 y 60° en la escala 2 theta, las cuales sugieren la formación de pequeñas partículas de óxido de circonio con estructura tetragonal dentro o fuera de la MCM-41 (9) (Figura 1b). Los análisis de espectroscopía de infrarrojo realizados por reflexión total atenuada, mostraron señales localizadas en 1080 , 803 y 460 cm^{-1} atribuidas al óxido de silicio, específicamente a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de enlaces Si-O en todas las muestras. Las señales que pudieran identificar la formación de óxido de circonio no se observaron en los espectros de infrarrojo, probablemente debido a un traslape en la región de $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en donde se logran visualizar estiramientos Zr-O-Zr, sin embargo, existió una ligera disminución en la intensidad de las señales atribuidas a los enlaces Si-O, lo cual supone la incorporación de átomos de circonio en la red de la MCM-41 (4). Los silicatos de circonio ZM41 y 12SM41 desarrollaron áreas específicas por arriba de los $800\text{ m}^2/\text{g}$ típicas de materiales mesoporosos, confirmando esta característica las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno tipo IV mostradas para estos sólidos catalíticos (10) (Tabla 1). La máxima fuerza ácida (MFA) de los materiales sintetizados se determinó por titulación potenciométrica con *n*-butilamina, observándose mediante esta técnica de caracterización que la incorporación de átomos de circonio e impregnación con iones sulfato durante la síntesis del precursor de la MCM-4 origina

materiales mesoporosos con fuerte acidez en un intervalo de 110-160 mV la cual supera la máxima fuerza ácida del material puro de -42 mV. La microscopía electrónica de transmisión del material 12SZM41 muestra que el silicato de circonio sintetizado se encuentra dentro de la clasificación de los sólidos nanométricos con una estructura porosa aun bien desarrollada (Figura 1c), correlacionándose este hecho con el valor elevado de área específica encontrado por fisisorción de nitrógeno.

Tabla 1. Propiedades texturales y ácidas de los silicatos de circonio sintetizados

Material	Área específica (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Máxima Fuerza Ácida (mV)
M41	n.d.	n.d.	n.d.	-42
ZM41	819	35	0.231	115
6SZM41	n.d.	n.d.	n.d.	143
12SZM41	802	24	0.487	157

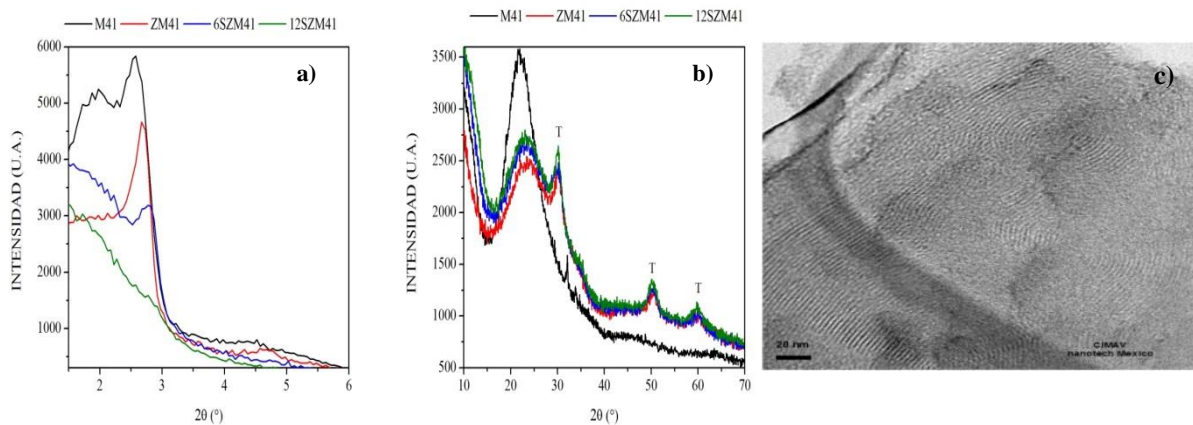


Figura 1. a) Diagrama de difracción de rayos X a bajos ángulos de los silicatos de circonio sintetizados, b) Diagrama de difracción de rayos X a altos ángulos de los silicatos de circonio sintetizados y c) Microscopía electrónica de transmisión del material 12SZM41.

Conclusiones

La incorporación de átomos de circonio y iones sulfato durante la síntesis del precursor de la MCM-41 repercute favorablemente sobre las propiedades ácidas del material, sin embargo, las propiedades texturales y estructurales se ven afectadas al distorsionarse la simetría hexagonal del arreglo de la MCM-41, con lo cual se infiere que parte de los átomos de circonio están quedando dentro de la matriz de la MCM-41 formando los silicatos de circonio propuestos en este trabajo.

Referencias

- [1] T. S. Jiang, X. P. Zhou, Y. H. Li, Q. Zhao, H. B. Yin, *Inorganic Materials*, 47, 296-304, (2011)
- [2] Chang Lin Chen, Tao Li, Soofin Cheng, Hong Pin Lin, Chetan J. Bhongale, Chung Yuan Mou, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50, 201-208, (2001)
- [3] CAO Yuan, WEI Hong juan, XIA Zhi ning, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s659-s664, (2009)
- [4] Wei Wang, Jung-Hui Wang, Chang-Lin Chen, Nan-Ping Xu, Chung-Yuan Mou, *Catalysis Today*, 97, 307-313, (2004)
- [5] Hui Pan, Juanxia Wang, Long Chen, Guanghui Su, Jiameng Cui, Dawei Meng, Xiuling Wu, *Catalysis Communications*, 35, 27-31, (2013)
- [6] H. Sepehrian, A. R. Khanchi, M. K. Rofouci, S. Waqif Husain, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3, 253-257, (2006)
- [7] Olesya Kister, Frank Roessner, *J Porous Mater*, 19, 119-131, (2012)
- [8] I. Jimenez Morales, J. Santamaria Gonzalez, P. Maireles Torres, A. Jimenez Lopez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 91-98, (2011)
- [9] Yuran Wang, Yajie Guo, Guangjian Wang, Yiwu Liu, Fei Wang, *J Sol-Gel Sci Technol*, 57, 85-192, (2011)
- [10] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, *Journal of Solid Chemistry*, 175, 159-269, (2003)