

Nuestra Facultad

RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL:

EL MÉTODO SOL-GEL APLICADO A LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y SOPORTES CATALÍTICOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

Una de las corrientes que cada día toma más fuerza dentro de la química es la denominada química sostenible o química verde, que tiene como objetivo principal la realización de procesos químicos menos agresivos con el medio ambiente, y que se basa en la postulación de doce principios básicos. Uno de estos principios es la potenciación de la catálisis, fundamentalmente la catálisis heterogénea, debido a que las reacciones catalizadas suponen un ahorro económico, son mucho más selectivas y se consumen menores cantidades de reactivos. La catálisis heterogénea aporta unas ventajas fundamentales para la consecución de los objetivos planteados por la química verde, evita el empleo de sustancias contaminantes y peligrosas para el medio ambiente, como pueden ser los tradicionales catalizadores homogéneos (ácidos y bases fuertes), reduce el empleo de sustancias auxiliares, ya que al estar los reactivos en diferente fase frente al catalizador en numerosos casos es posible trabajar sin recurrir al empleo de disolventes orgánicos; por lo tanto, el empleo de la catálisis heterogénea es una herramienta fundamental para la consecución de estos objetivos.

Generalmente, los catalizadores heterogéneos empleados con más frecuencia son carbones, óxidos metálicos, materiales cerámicos, arcillas y metales soportados, entre otros. El desarrollo de este tipo de materiales así como el de soportes catalíticos es un área de investigación muy interesante, ligada bien al desarrollo de nuevos materiales bien a la preparación de materiales ya conocidos pero con unas propiedades muy específicas.

Dentro de las diversas áreas de la ciencia que actualmente están centradas en la investigación y desarrollo de nuevos materiales o materiales con propiedades específicas destaca la química inorgánica. Uno de los aspectos más interesantes y sobre los cuales más se está trabajan-

do actualmente es el desarrollo de materiales con unas propiedades concretas para un determinado uso, los denominados *materiales a medida*. Uno de los campos en los que mejores resultados se pueden obtener y mayores oportunidades de aplicación ofrecen estos materiales es el campo de la catálisis, tanto el desarrollo de catalizadores como el de soportes catalíticos. Estos materiales demandan unas cualidades muy específicas para desempeñar con eficacia la función catalítica para la cual han sido desarrollados. Requieren poseer adecuadas propiedades texturales, como alta área superficial, ya que los procesos catalíticos se desarrollan en la superficie; alta estabilidad térmica para trabajar a temperaturas moderadas sin degradarse; puede ser necesario que posean una estructura cristalina determinada, ya que en numerosas reacciones es determinante en la actividad catalítica; deben ser inertes y resistir bien la acción de los compuestos empleados. Sobre todo, son fundamentales las propiedades superficiales tanto de los catalizadores, ya que determinan su actividad, como de los soportes catalíticos ya que éstas son críticas para el anclaje de la fase activa que posteriormente aportará la actividad catalítica.

Uno de los métodos más versátiles de síntesis es el método sol-gel, mediante el cual se pueden diseñar y sintetizar multitud de materiales tales como óxidos metálicos, carbones y *composites* en diversas proporciones, entre otros. El elevado número de variables que se pueden alterar durante el proceso de síntesis con el método sol-gel y el estricto control de todas las etapas del proceso hace posible la obtención de materiales con unas propiedades muy específicas y concretas.

Un esquema de las distintas etapas implicadas en el proceso sol-gel se muestra en la figura 1.

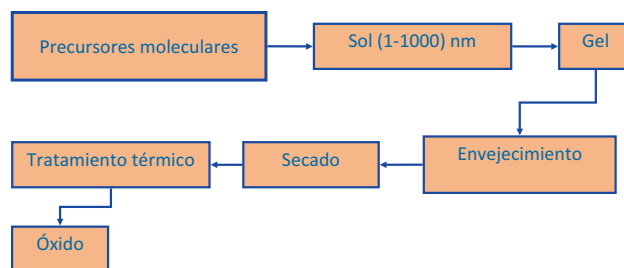


Figura 1. Esquema del proceso sol-gel para la síntesis de óxidos.

Debido al elevado número de variables involucradas en el proceso, y a las diversas alternativas de síntesis que permite este método, las propiedades de los productos finales pueden ser muy diversas influyendo de manera notable pequeñas variaciones producidas durante la síntesis. Es por ello que se hace necesario realizar un profundo estudio experimental de la influencia de las citadas variables.

El desarrollo de esta tesis doctoral ha estado orientado a la síntesis mediante el método sol-gel de catalizadores y soportes catalíticos y al estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre las propiedades finales de los materiales preparados.

Los objetivos específicos en esta investigación, que se han conseguido, han sido los siguientes:

1. Se han preparado composites de sílice-carbón. Se ha estudiado la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades y características texturales de los composites obtenidos.
2. Se han sintetizado carbones a los que se ha incorporado una serie de metales con carácter ácido (V, Cr, Mo y Ni) a la matriz carbonosa. Se ha evaluado su actividad catalítica en la reacción de condensación de Claisen-Schmidt.
3. Se han sintetizado aerogeles de óxido de titanio mediante el secado con CO₂ supercrítico.
4. Se ha preparado óxido de titanio mesoporoso mediante el método sol-gel asistido por surfactantes.

La tesis se ha estructurado en los cuatro capítulos o bloques que se describen a continuación.

COMPOSITES SÍLICE-CARBÓN PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES

En este capítulo se ha preparado una serie de *composites* sílice-carbón para obtener materiales con una distribución homogénea de las partículas de sílice en la matriz porosa del carbón. El procedimiento general de síntesis consistió en mezclar dos disoluciones, una que contenía resorcinol, formaldehído y agua, y otra que contenía previamente TEOS hidrolizado; se variaron parámetros tales como el pH de síntesis y la proporción de sílice. De esta forma se obtuvo una serie de acuaeles, que fueron secados en estufa y posteriormente pirolizados. Las muestras se caracterizaron me-

dante una serie de técnicas, como adsorción de N₂ a -196°C y CO₂ a 0°C, porosimetría de mercurio, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Las características texturales de las diferentes muestras se ven influidas por determinados parámetros de síntesis, en algunos casos de manera notable. A modo de ejemplo, la incorporación de sílice en la matriz carbonosa también afecta notablemente a las propiedades texturales de las muestras (ver figura 2), causando la disminución del volumen de macroporo y el aumento del volumen de mesoporo. El área superficial atribuible a los microporos se ve disminuida al incrementarse el contenido en sílice de las muestras.

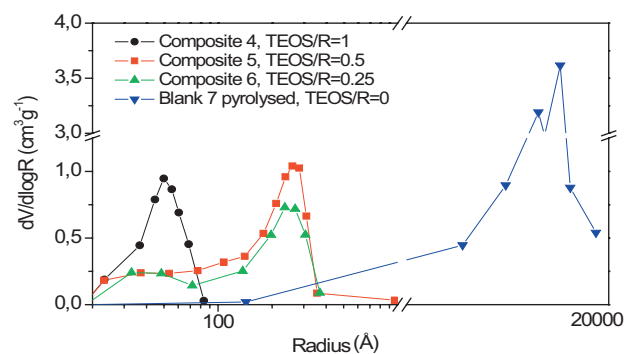


Figura 2. Distribución de tamaño de poro DFT (influencia de la cantidad de sílice).

Mediante los análisis termogravimétricos se estudió el proceso de pirólisis, observándose cómo la mayor pérdida de masa es atribuible al proceso de carbonización de la matriz orgánica. Se determinó el contenido en sílice de los *composites*, observando cómo la variable más influyente es el pH de síntesis.

Los resultados de este trabajo indican que el método sol-gel de copolimerización de RF con TEOS es adecuado para preparar *composites* sílice-carbón con un elevado contenido en sílice y alto grado de dispersión de la misma en la matriz carbonosa, ya que por difracción de rayos X no se observó ninguna fase cristalina atribuible a la sílice.

PROPIEDADES SUPERFICIALES Y CATALÍTICAS DE CARBONES CON METALES DE CARÁCTER ÁCIDO PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

En esta parte experimental se ha preparado una serie de carbones por polimerización de resorcinol + formaldehído en los que se han añadido sales metálicas de carácter ácido en proporción 1% en peso en la

disolución inicial, siendo los metales elegidos seleccionados V, Cr, Mo y Ni. El objetivo ha sido combinar las propiedades texturales de los carbones con el carácter ácido de los óxidos metálicos, obteniendo así unos catalizadores cuya actividad fue evaluada en la reacción de condensación de Claisen-Schmidt para la obtención de chalconas, que son importantes intermedios en la preparación de numerosos productos farmacéuticos.

El carácter ácido de las diferentes muestras se evaluó mediante la síntesis de chalconas a través de la reacción de condensación de Claisen-Schmidt entre cantidades equimoleculares de benzaldehído y acetofenona. La reacción se llevó a cabo en un reactor en batch a 115°C en ausencia de disolvente, empleando 0,2 g de catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Los valores de conversión del benzaldehído son muy similares en los cuatro carbones con metal incorporado, alrededor de un 40% a las 2 horas de reacción y sobre un 90-95% a las 23 horas de reacción, aunque la selectividad de las diferentes muestras varía notablemente. Mediante espectrometría de masas se detectan tres productos de reacción, cis-chalcona, trans-chalcona y ácido benzoico, siendo los carbones con los que se ha obtenido mejor rendimiento hacia las chalconas los de V y Mo, especialmente este último (ver figura 3). De los datos obtenidos de la caracterización de las muestras se desprende que la actividad no parece estar influenciada por las características texturales de las muestras, sino por el carácter ácido de los centros activos.

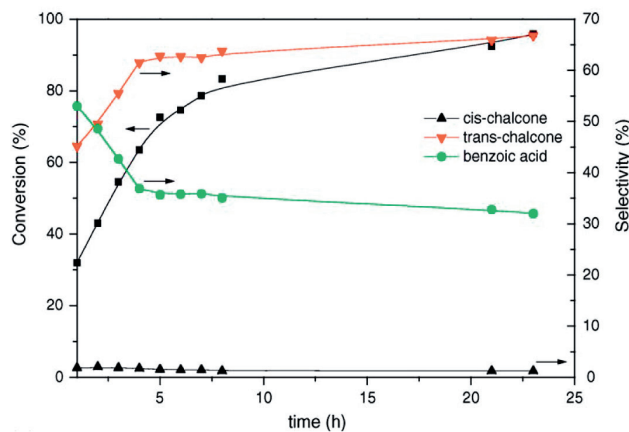


Figura 3. Actividad catalítica del carbón-Mo en la condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona.

AEROGEL DE ÓXIDO DE TITANIO. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES, CRISTALINAS Y ÁCIDAS SUPERFICIALES

Continuando con la línea de la aplicación del método sol-gel en el campo de la catálisis, se decidió preparar una serie de óxidos de titanio, que presenta numerosas aplicaciones como soporte catalítico y como fotocatalizador. El principal problema del óxido de titanio es su baja área superficial. Con objeto de paliar este inconveniente se decidió recurrir al empleo de dos posibles alternativas para conseguir óxidos de titanio con mayores áreas: el secado de los geles con CO₂ supercrítico y el empleo de surfactantes en la síntesis.

En el caso del empleo del secado con CO₂ supercrítico se prepararon diversos aerogeles empleando el equipo cuyo esquema se muestra en la figura 4. Los aerogeles de óxido de titanio fueron sintetizados a partir del alcóxido tetrabutílorotitanato (TBOT), mediante la modificación de diversos parámetros de síntesis, tales como las relaciones molares alcohol/alcóxido y agua/alcóxido, el tipo de catálisis empleado (ácida o básica) y el uso de aditivos químicos como agentes complejantes.

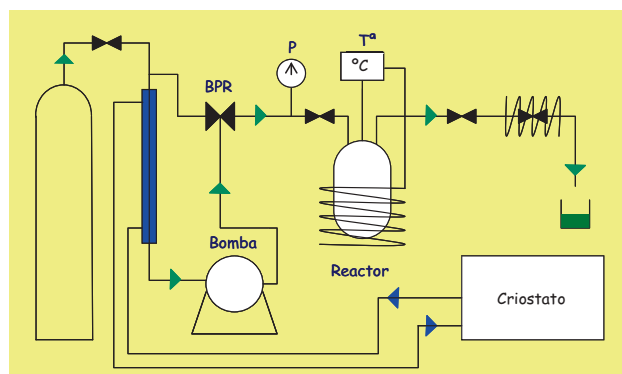


Figura 4. Esquema del equipo de secado supercrítico utilizado en la síntesis de los aerogeles de TiO₂.

La caracterización de las muestras se realizó mediante adsorción de N₂, difracción de Rayos X, análisis térmico, y valoración con N-butilamina, para determinar el número y la fuerza de los sitios que se encuentran en la superficie.

Las isothermas de los óxidos obtenidos tras la calcinación se corresponden con las de sólidos mesoporosos, observándose cómo la superficie y distribución de tamaño de poro se ve afectada por la variación de los parámetros de síntesis.

Los difractogramas de la mayoría de los óxidos muestran como única fase presente la anatasa, salvo en las muestras sintetizadas con elevadas dosis de agua, que presentan una mezcla de anatasa y rutilo.

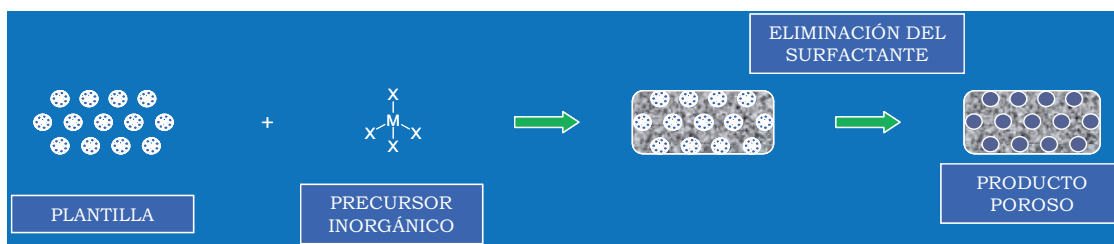


Figura 5. Esquema del método sol-gel asistido por surfactantes.

Los valores de potencial de electrodo inicial (E_0) y de disminución de potencial (ΔV) de las curvas de valoración de los diversos óxidos reflejan la diferencia en la distribución de la acidez superficial de los diversos óxidos y cómo estos se ven afectados por los parámetros de síntesis.

PREPARACIÓN DE TiO_2 MESOPOROSO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL ASISTIDO POR SURFACTANTES

El método sol-gel asistido por surfactantes, se ha empleado en esta parte experimental para sintetizar una serie de óxidos de titanio, utilizando surfactantes tanto catiónicos como aniónicos y diferentes procedimientos de síntesis. Un esquema del método se presenta en la figura 5.

Los gels fueron preparados por hidrólisis de tetraisopropil ortotitanato empleando dos surfactantes catiónicos, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), y uno aniónico, dodecilsulfato sódico (DSS), utilizando dos procesos de síntesis diferentes.

Los óxidos sintetizados se caracterizaron empleando las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico, adsorción de nitrógeno a $-196^\circ C$, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, análisis elemental y valoración potenciométrica con N-butilamina para determinar la acidez superficial.

Se observa cómo la cantidad de surfactante incorporada no dependía de la longitud de la cadena de éste, sino del método de síntesis y cómo éste desaparece completamente tras el proceso de calcinación. Así mismo, el empleo de surfactantes modifica las características texturales de los óxidos siendo ésta junto con pH de síntesis las variables más influyentes.

CONCLUSIONES

Mediante la realización de esta tesis se ha sintetizado una serie de grupos de materiales por el método

sol-gel que no habían sido previamente preparados por dicho método, como el caso de los *composites* sílice-carbón o el de los carbones dopados con metales de carácter ácido, que han resultado tener características texturales mejores que los mismos materiales preparados por otros métodos, lo que resulta apropiado para su utilización como soportes catalíticos. Además, en el caso del segundo grupo de materiales, los valores de la actividad catalítica en la condensación de Claisen-Schmidt han sido superiores a los obtenidos previamente con otros catalizadores similares basados en carbón, descritos en la literatura.

Por otra parte, se ha sintetizado óxido de titanio mesoporoso, que encuentra numerosas aplicaciones como soporte catalítico de otros óxidos, mediante dos alternativas: el uso del CO_2 como agente de secado supercrítico y el uso de surfactantes durante la preparación del gel.

Las variables de síntesis utilizadas en todos los casos han sido numerosas, dando lugar a la obtención de distintos materiales, cuyas propiedades pueden modificarse o ajustarse en función de las necesidades requeridas para su aplicación como catalizador o soporte catalítico en una determinada reacción.



Figura 6. El doctorando, Juan Aguado Serrano (tercero por la derecha), junto a su directora de tesis, la Dra. M.ª Luisa Rojas Cervantes, y los cinco miembros del Tribunal de la defensa, el día de su lectura, el 9 de marzo de 2012.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Jeffrey Brinker & George W. Scherer: "Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel processing". Ed. Academic Press, San Diego, California, 1990.
- [2] J. Aguado-Serrano, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado & V. Gómez-Serrano: "Silica-carbon composites prepared by the sol-gel method. Influence of the synthesis parameters on physical properties". *Microporous and Mesoporous Materials*, **74**, 111-119 (2004).
- [3] J. Aguado-Serrano & M.L. Rojas-Cervantes: "Titania aerogels. Influence of synthesis parameters on textural, crystalline, and surface acid properties". *Microporous and Mesoporous Materials*, **88**, 205-213 (2006).
- [4] R. Linacero, J. Aguado-Serrano & M.L. Rojas-Cervantes: "Preparation of mesoporous TiO₂ by the sol-gel method assisted by surfactants". *Journal of Materials Science*, **41**(8), 2457-2464 (2006).

Juan Aguado Serrano
Doctorando