

UNIVERSIDAD / FACULTAD / CENTRO / INSTITUTO: UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA / Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química / Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA)
NÚCLEO DISCIPLINARIO / COMITÉ ACADÉMICO: Ciencia e ingeniería de los materiales

TÍTULO DEL TRABAJO: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO INMOVILIZADO EN SOPORTES NO TRADICIONALES

AUTORES: Víctor D. Monopoli , Luis R. Pizzio , Mirta N. Blanco

EMAIL DE LOS AUTORES: vdmonopoli@gmail.com

PALABRAS CLAVE: alcohol polivinílico, polietilenglicol, ácido tungstofosfórico, hidrogel

ÁREA TEMÁTICA:

INTRODUCCIÓN

Las reacciones catalizadas heterogéneamente presentan beneficios medioambientales innegables al contribuir con tecnologías limpias en el campo de la síntesis química. El actual panorama de la síntesis ácida tiende hacia el verde. Con el fin de estudiar la posibilidad de generar nuevos soportes sólidos que permitan inmovilizar heteropoliácidos con estructura Keggin, se incorporó ácido tungstofosfórico en matrices poliméricas constituidas por alcohol polivinílico y polietilenglicol de distinto peso molecular, utilizando el método de congelado-descongelado. La caracterización del sistema se realizó por medio de distintas técnicas fisicoquímicas, tales como espectroscopía infra-roja con transformada de Fourier, difracción de rayos X, obtención de imágenes por microscopía de barrido electrónico y análisis de rayos X dispersivo en energía. Los resultados demuestran que el soporte inmoviliza de forma efectiva al catalizador y que el mismo no presenta cambios en su estructura Keggin.

La metodología clásica en reacciones de síntesis orgánica catalizadas por ácidos se encuentra asociada a procesos catalíticos homogéneos, empleando compuestos que presentan sitios de acidez tipo Brønsted, tales como los ácidos sulfúrico o polifosfórico. Su uso trae aparejado la generación de gran cantidad de desechos corrosivos y tóxicos.

El desarrollo de reacciones catalizadas heterogéneamente se vuelve de gran importancia, principalmente al permitir el desarrollo de tecnologías eco-compatibles asociadas a una menor cantidad de residuos generados.

Por esta razón, gran cantidad de esfuerzos se han volcado en la búsqueda de catalizadores sólidos con características ácidas, ejemplos de los cuales son las zeolitas, el Nafion-H, o los heteropoliácidos con estructura Keggin (HPA) [1,3].

La búsqueda de catalizadores sólidos máxicos o soportados que presenten sitios con acidez tipo Brønsted condujo a proponer a los HPA como agentes adecuados para llevar adelante reacciones de catálisis ácida. Numerosos trabajos previos han demostrado que el uso de ácido tungstofosfórico (TPA) soportado sobre diversos materiales es una alternativa viable para realizar este tipo de reacciones en fase líquida [3,4].

El TPA particularmente es uno de los HPA con aplicaciones industriales más utilizado en catálisis en el transcurso de los últimos años [5].

Los HPA máxicos, en comparación con los ácidos minerales convencionales tales como H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 y ClO_4H , presentan características de ácidos muy fuertes, ya que disocian fácilmente sus protones en medios polares. Esta capacidad se explica por medio del concepto de deslocalización electrónica, que en los HPA se ve favorecida por la estructura intrínseca de estos compuestos, al encontrarse la carga generada por la desprotonación con la posibilidad de distribuirse sobre un compuesto de gran tamaño.

Los compuestos Keggin se representan típicamente por la fórmula $\text{H}_{8-x}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$, donde X es el heteroátomo, x es su estado de oxidación y M se denomina poliátomo. En el caso del ácido tungstofosfórico, el P^{5+} y el W^{6+} son el heteroátomo y el poliátomo, respectivamente.

Como contrapartida al carácter fuertemente ácido, los HPA máxicos presentan baja área superficial (típicamente $1\text{--}10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y baja porosidad (menor a $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Debido a estas pobres características texturales, así como a su alta solubilidad en solventes polares, es que se intenta inmovilizar los HPA sobre materiales adecuados.

Hay que tener en cuenta que la acidez y la actividad catalítica de los catalizadores inmovilizados dependen fuertemente de las propiedades del soporte, de la concentración de catalizador y de las condiciones del pretratamiento a las que sea sometido el material. Es importante notar que, para propósitos prácticos, una condición necesaria es que el soporte pueda mantener retenido al catalizador frente al medio en que ocurra la reacción.

A este respecto, los materiales poliméricos son un tipo interesante de soportes. Esta es un área que en los últimos años ha visto un gran despliegue de posibilidades, de la mano de compuestos derivados de los polipirroles, poliaminas, entre otros, como soportes para catalizadores.

El alcohol polivinílico (PVA) es una sustancia que despierta especial interés en el campo de los materiales, ya que es ampliamente utilizado en biotecnología para encapsular enzimas y

microorganismos y, actualmente, muy difundido en la industria farmacéutica como soporte de liberación lenta de fármacos [6,7]. La estructura química se presenta en la Figura 1.

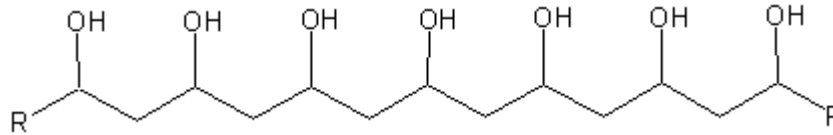


Figura 1. Estructura química del PVA.

El PVA es producido industrialmente por polimerización de acetato de vinilo a polivinil acetato (PVAc), seguida de una hidrólisis a PVA con liberación de los grupos acetato. Esta conversión no es completa, y se debe determinar el grado de hidrólisis alcanzado. Por esta razón, el PVA siempre se debe considerar como un copolímero de PVA y PVAc. El grado de hidrólisis o el contenido de grupos acetato remanentes tiene fuertes implicancias en las propiedades químicas, la solubilidad y cristalización del polímero.

Un polímero entrecruzado, obtenido desde una solución acuosa, que presente un carácter hidrofílico y que, a la vez, pueda hincharse por inmersión en agua pero permanecer insoluble, se denomina hidrogel.

El PVA puede entrecruzarse de diversas maneras, una de ellas es por medio de agentes que generen uniones covalentes entre distintas cadenas poliméricas, tales como glutaraldehído, acetaldehído, formaldehído y otros monoaldehídos en presencia de ácido sulfúrico, acético o metanol. Un aspecto no deseado de esta técnica es la presencia de residuos de la reacción, que ocasionan la necesidad de extracciones posteriores.

Otra técnica utilizada para crear la red de polímero es la irradiación con rayos gamma, teniendo como ventaja principal sobre el método anterior la ausencia de contaminantes en la estructura obtenida.

Un tercer método de preparación de hidrogeles se basa en la generación de interacciones físicas entre cadenas.

Los hidrogeles físicos se forman a partir de interacciones tipo puente hidrógeno. Estas generan zonas de carácter cristalino que proporcionan sitios con rigidez estructural desde los cuales se desarrolla la matriz de polímero. Las soluciones acuosas de PVA presentan la característica de generar gran cantidad de núcleos cristalinos, lo cual provee a la matriz de ciertas propiedades, tales como un alto grado de hinchamiento, naturaleza elástica y una gran resistencia mecánica.

Los hidrogeles físicos se pueden a su vez obtener de diversas maneras, pero la que más interés reviste para nuestros propósitos es el método de congelado-descongelado. El mismo se basa en enfriar rápidamente la solución de polímero favoreciendo la generación de regiones cristalinas en el seno de la matriz en formación.

La estructura cristalina del PVA fue discutida en detalle por Bunn [7]. A nivel molecular, los cristallitos de PVA pueden ser descriptos como una estructura de hebras dobles unidas entre sí por puentes de hidrógeno, a los que se suman las interacciones de van der Waals entre hebras. Una estructura plegada sobre sí misma genera pequeñas zonas ordenadas denominadas cristallitos, diseminadas entre las zonas amorfas de la matriz [8].

Para la obtención de las matrices poliméricas por medio de la técnica de congelado-descongelado se sumó, además, polietilenglicol (PEG) de distinto peso molecular, con el fin de estudiar su efecto sobre el soporte. Estos sistemas no se encuentran aún bien caracterizados en cuanto a la formación de mezclas.

En el presente trabajo se estudia la preparación, mediante la técnica de congelado-descongelado, de materiales basados en TPA contenido en hidrogeles de PVA, al que se adiciona PEG de distinto peso molecular. Se presentan las caracterizaciones realizadas sobre los sólidos obtenidos con el fin de determinar las condiciones óptimas para la inmovilización, previo a su uso como catalizador con características ácidas.

EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras se optó por la obtención de pequeñas esferas de polímero conteniendo el catalizador, utilizando el método de congelado-descongelado [9]. La geometría esférica permite la aplicación general en reactores tradicionales.

Para preparar esferas con la suficiente estabilidad mecánica se utilizó alcohol polivinílico (Mallinckrodt) con un grado de hidrólisis de al menos 98% y un peso molecular de 35.000 dalton. Para formar la mezcla se utilizó polietilenglicol, el cual presenta la estructura química esquematizada en la Figura 2, de peso molecular 400, 2000 y 6000 dalton.

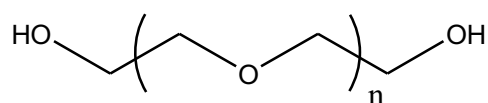


Figura 2. estructura química del PEG

Las soluciones de PVA y PEG fueron preparadas en concentración 10 % p/p en agua destilada, a una temperatura de 90 °C y bajo agitación magnética. Se procedió luego al agregado de ácido tungstofosfórico (Fluka p.a), manteniendo la agitación, hasta obtener una mezcla homogénea. La relación másica PVA:PEG se fijó en 1:1 y la concentración de TPA en 0, 30 y 60 % p/p en la matriz final.

La solución homogénea se dejó gotear en caliente y lentamente sobre nitrógeno líquido, el cual se utilizó como medio de congelación rápida. Todo el sistema se encuentra contenido en un vaso Dewar, el cual garantiza que el descongelado se realice a una velocidad lenta, luego que el nitrógeno se haya evaporado.

Las esferas obtenidas de esta manera se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h y luego se las sometió a un tratamiento térmico a 70°C durante 24 h.

La nomenclatura de los materiales obtenidos se presenta en la Tabla 1.

TPA \ PEG	PEG 400	PEG 2000	PEG 6000
TPA 0%	P4W0	P20W0	P60W0
TPA 30%	P4W30	P20W30	P60W30
TPA 60%	P4W60	P20W60	P60W60

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras

Caracterización fisicoquímica de las muestras

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un equipo FT-IR Bruker IFS 66 y pastillas de la muestra en BrK. Las medidas se realizaron en un rango comprendido entre 400 y 4000 cm⁻¹.

Difracción de rayos X (XRD)

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos X de los materiales obtenidos, se empleó un equipo Philips PW-1714 con registrador incorporado, mediante el método de Debye Scherrer. Se empleó radiación Cu K α ($\theta = 1,5417 \text{ \AA}$), filtro de Ni, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, un ángulo de barrido entre 5 y 60° de 2 θ y una velocidad de barrido de 2° por minuto.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Empleando un microscopio electrónico Philips Modelo 505 se obtuvieron las micrografías de las esferas de PEG-PVA. El mismo está equipado con una sonda de análisis de rayos X dispersivo en energía (EDAX), con la cual se midió la distribución radial del TPA en las esferas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura del ácido tungstofosfórico $H_3PW_{12}O_{40}$ consiste en un grupo PO_4 tetraédrico rodeado por cuatro grupos W_3O_{13} , constituidos a su vez por tres octaedros de WO_6 que comparten aristas, unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno que comparten vértices, formando la estructura que se muestra en la Figura 3.

De esta forma existen cuatro tipos distinguibles de átomos de oxígeno indicados con los subíndices a, b, c y d;

cuatro $P-O_a-W$ en los cuales el átomo de oxígeno conecta al heteroátomo con

los wolframios de la estructura, doce $W-O_b-W$ uniendo vértices de diferentes grupos W_3O_{13} , doce $W-O_c-W$ uniendo aristas de octaedros en cada grupo W_3O_{13} , y doce $W=O_d$ terminales.

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Se obtuvieron los espectros FT-IR de todas las muestras preparadas y del TPA másico. En la Figura 4 se presentan los espectros correspondientes a las muestras obtenidas con PEG de 400 dalton.

Los espectros de las muestras que contienen heteropoliácido presentaron las bandas características del TPA másico, ubicadas en

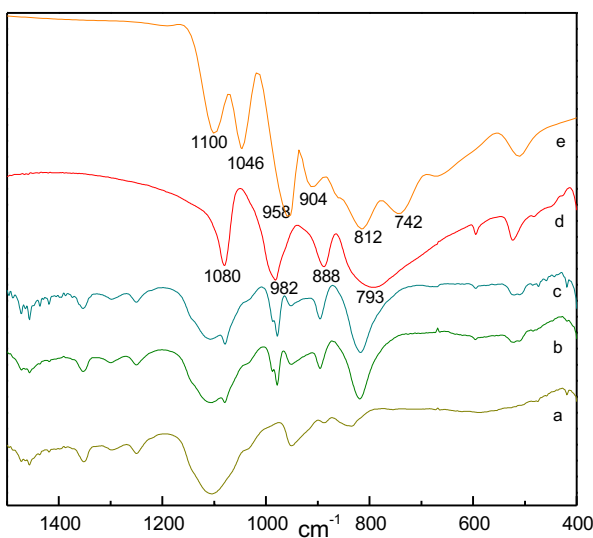


Figura 4. Espectros FT-IR a) P_4W_0 , b) P_4W_{30} , c) P_4W_{60} , d) TPA másico, e) $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$.

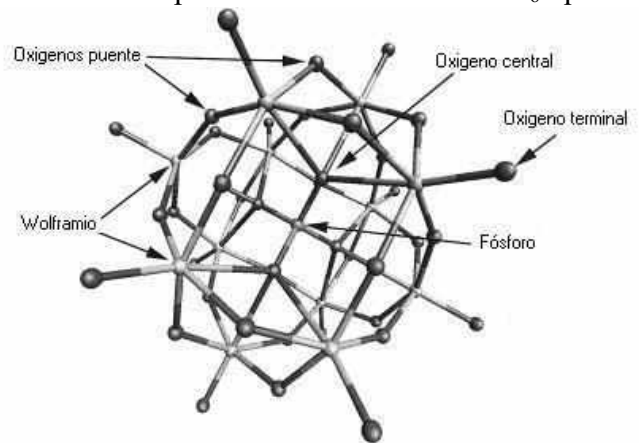


Figura 3. Estructura primaria Keggin

características del TPA másico, ubicadas en 1080, 982, 888 y 793 cm^{-1} (Figura 4d), superpuestas a las bandas del soporte (Figura 4a). Las bandas mencionadas son atribuidas a los estiramientos $P-O_a$, $W-O_d$, $W-O_b-W$, $W-O_c-W$, respectivamente [3].

La banda ubicada en 982 cm^{-1} presentó un desdoblamiento, evidenciando la existencia de interacción entre el oxígeno terminal $W-O_d$ del compuesto Keggin y la matriz polimérica.

Debido a la naturaleza propia del polímero y del ácido tungstofosfórico, la interacción

propuesta podría generarse entre los aniones Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y grupos hidroxilo protonados del soporte $C-OH_2^+$ [3, 4].

La existencia de interacciones entre la matriz y el TPA no afectaron la estructura Keggin del compuesto, manteniéndose la misma intacta durante la preparación. La evidencia experimental se obtuvo por comparación adicional con el espectro de la fase lacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, obtenida a partir de TPA por pérdida de uno de los octaedros de la estructura Keggin original (Figura 4e). Se puede observar que las bandas características de la fase lacunar del TPA aparecen en 1100, 1046, 958, 904, 812 y 742 cm^{-1} . Las dos primeras bandas de absorción son asignadas al estiramiento $P-O_a$, que en este caso aparece dividida en dos componentes, como consecuencia de la disminución de la simetría del tetraedro central de PO_4 . En las muestras no se observó dicho desdoblamiento. Similar comportamiento presentaron los catalizadores obtenidos utilizando PEG de 2000 y 6000 dalton.

Difracción de rayos X

El patrón del PVA se presenta en los diagramas de XRD con cuatro picos anchos ubicados a 11, 18, 23 y 42° de 2θ los cuales indican que el mismo posee baja cristalinidad. Por su lado, los PEG sólidos (PEG 400 es líquido) presentaron dos picos principales ubicados a 19,3 y 23,4° de 2θ . Los diagramas de ambos polímeros se observan en la Figura 5A.

El diagrama de difracción de rayos X del TPA másico secado a 70 °C, presenta gran cantidad de picos angostos, siendo éste el patrón característico de una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Los picos de mayor intensidad se encuentran ubicados a 11, 26 y 34° de 2θ .

Los sistemas poliméricos que soportan TPA mostraron la pérdida de cualquier carácter cristalino asignable tanto al PEG como al PVA. Este hecho se puede adjudicar a una buena

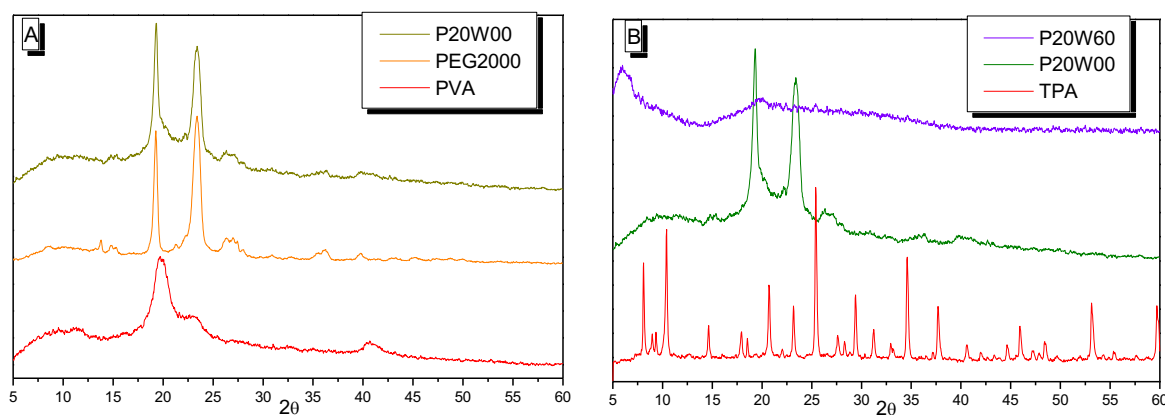


Figura 5 Diagramas de XRD de: A) a) PVA, b) PEG, c) P20W00
B) a) TPA másico, b) P20W00, c) P20W60

homogeneización entre las fases poliméricas, favorecida por la incorporación del TPA (Figura 5B, diagrama para el P20W60).

Así mismo los diagramas de las matrices conteniendo TPA al 60 % p/p presentaron una banda ancha, que se extiende desde 15 hasta 40° de 2θ lo cual indica que el sistema se encuentra en estado amorfo y presenta una conformación homogénea y de compatibilidad entre sus componentes. Estos datos experimentales, junto con los espectros de FT-IR, avalan la existencia de interacciones entre la matriz y el ácido en los materiales obtenidos.

Microscopía electrónica de barrido

Las técnicas de imágenes permitieron apreciar que el soporte es una estructura esponjosa, como se observa en la Figura 6. Esta estructura se presenta adecuada para ser utilizada en reacciones catalizadas heterogéneamente, ya que permiten el pasaje de reactivos y productos sin grandes problemas difusionales, permitiendo al mismo tiempo aumentar de forma considerable la superficie expuesta para la reacción.

No se observaron cambios apreciables en la estructura, tamaño o forma de canales al variar el peso molecular del PEG.

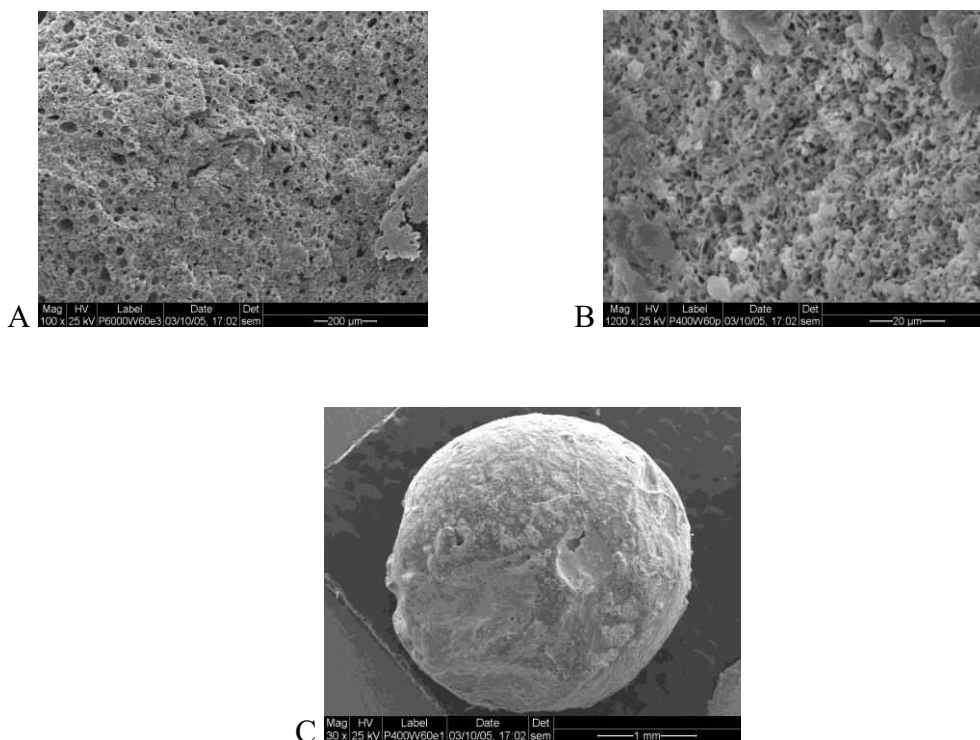


Figura 6. Micrografías del material P60W60. A) x100, B) x1200, C) x30

En la Figura 6 C se puede observar la geometría esférica obtenida para el soporte utilizando el método de congelado-descongelado.

Mediante la técnica de EDAX acoplada al microscopio electrónico de barrido, se efectuó el análisis de la distribución del TPA (como Wolframio) en el soporte, observándose una distribución radial homogénea con un pequeño incremento en la superficie que se podría asociar a un fenómeno difusivo durante el congelamiento.

Para demostrar que el soporte retiene de manera eficiente al catalizador, se efectuaron ensayos adicionales de lavado de las muestras con tolueno a reflujo durante 8 h. Mediante análisis de los líquidos de lavado por espectrometría de absorción atómica, no se detectó wolframio independientemente de las diferentes matrices empleadas como soporte, permitiendo inferir que el TPA se encuentra firmemente asociado a la matriz.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presentaron las experiencias realizadas sobre materiales nuevos, como son los hidrogeles de alcohol polivinílico y polietilenglicol entrecruzados por medio de interacciones débiles y utilizados como soportes para un catalizador de probada eficacia.

Se demostró la capacidad de la matriz polimérica para retener y soportar al TPA, existiendo interacción entre los mismos, como se observó a través de los resultados de FT-IR y XRD.

La técnica de XRD, en conjunto con el análisis de rayos X dispersivo en energía (EDAX), permitió concluir que la matriz dispersa de manera eficiente al TPA

Las micrografías obtenidas de la estructura polimérica mostraron la existencia de canales lo cual implica un aumento cualitativo de las propiedades texturales de los materiales obtenidos respecto a las del heteropoliácido másico.

El corolario de estos estudios es demostrar la factibilidad de preparar nuevos materiales para ser utilizados en el campo de la catálisis heterogénea, con el fin de buscar mayor grado de afinidad con el medio ambiente. Los compuestos con estructura Keggin y las nuevas mezclas poliméricas son una alternativa a profundizar en el campo de la tecnología de los materiales y catálisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen a G. Valle y M. E. Canafoglia por el apoyo técnico y a ANPCyT por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

1. Kozhevnikov, I.V., Friedel–Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids, *Applied Catalysis A: General* 256, 3-18 (2003).
2. Okuhara T., Mizuno N., Misono M., Catalytic chemistry of heteropoly compounds, *Advances in Catalysis* 41, 113-252 (1996).
3. Pizzio, L.R., Vázquez, P.G., Cáceres, C.V., Blanco, M.N., Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, *Applied Catalysis A: General* 256, 125-139 (2003).
4. Choi, S., Wang, Y., Nie, Z., Liu, J., Peden, C.H.F., Cs-substituted tungstophosphoric acid salt supported on mesoporous silica, *Catalysis Today* 55, 117-124 (2000).
5. Kozhevnikov, I.V., Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions *Chemical Reviews* 98, 171-198 (1998).
6. Hassan, C.M., Peppas, N.A., Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods *Advances in Polymer Science* 153, 37-65 (2000).
7. Bunn, C.W., Crystal structure of polyvinyl alcohol, *Nature* 161, 929 (1948).
8. Watase, M., Nishinari, K., Nambu, M., Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting, *Cryo Letters* 4, 197 (1983).
9. U. Prüsse; B. Fox; M. Kirchhoff, F. Bruske; J. Breford; K.-D. Vorlop, *Chem. Eng. Tech.* 1998, 21, 29.