

OXIDACIÓN DE LIMONENO CON H₂O₂ SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS MONO Y BIMETÁLICOS

V. M. Vaschetti*, E. V. Sabre, G. A. Eimer, A. L. Cánepa y S. G. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)

CONICET – UTN – FRC

Maestro López esq. Cruz Roja s/n (5000) Córdoba - Argentina

vvaschetti@frc.utn.edu.ar

Resumen. Este trabajo reporta la síntesis de un material mesoporoso tipo MCM-41 funcionalizado con vanadio mediante intercambio ion-agente plantilla (TIE). El sólido fue caracterizado fisicoquímicamente utilizando difracción de rayos X (DRX) a bajo y alto ángulo, determinación de área específica, espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP) y UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis RD). Se encontró que el material presentó buen ordenamiento estructural y elevada área específica. El análisis por UV-vis RD mostró que tanto las condiciones de síntesis como el bajo contenido de heteroátomo presente en el sólido final favoreció una buena dispersión de las especies metálicas en la matriz mesoporosa. El material fue luego evaluado como catalizador heterogéneo en la reacción de funcionalización de limoneno con peróxido de hidrógeno. Se probaron distintas relaciones molares limoneno/H₂O₂ y varios agregados adicionales de oxidante. Los mejores resultados se obtuvieron para una relación molar inicial limoneno/H₂O₂ de 2 a 1. Finalmente, para dicha condición se llevaron a cabo estudios de lixiviado de las especies activas, dado que una disminución del 23 % en la actividad catalítica fue obtenida luego del segundo uso del material. Como estrategia de heterogeneización del metal en la matriz sólida se impregnó el sólido V-MCM con titanio (Ti/V-MCM). El mismo fue caracterizado por las mismas técnicas que V-MCM y evaluado en la oxidación de limoneno bajo las mejores condiciones. La conversión obtenida fue similar a aquella encontrada para V-MCM, pero su actividad se mantuvo constante luego de su re-utilización.

Palabras clave: LIMONENO, OXIDACIÓN, Ti/V-MCM.

1. Introducción

La aplicación de la catálisis en la síntesis de productos químicos a gran escala es cada vez más relevante, sobre todo en el campo de la producción de químicos finos, ya sea en la preparación de intermediarios o productos finales (Otvos et al., 2019). Actualmente, la necesidad de desarrollar procesos “*bio-industriales*” para la obtención de productos de alto valor agregado, ha impulsado fuertemente el estudio de reacciones mediante catálisis heterogénea. En particular, sistemas de oxidación selectiva, han adquirido considerable importancia ya que permiten obtener, a partir de compuestos derivados de la biomasa, múltiples productos con variedad de aplicaciones. En cuanto a las condiciones utilizadas, estos procesos de conversión pueden tener lugar en fase gaseosa o, más típicamente, en fase líquida (Chheda et al., 2007). En el marco de estas ideas, una reacción ampliamente estudiada corresponde a la funcionalización de limoneno en fase líquida con oxidantes verdes como peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y *ter*-butil hidroperóxido (TBHP). El limoneno es un monoterpene monocíclico que puede ser encontrado como componente importante de varios aceites cítricos, tales como naranja, limón, mandarina y lima. Procesos de oxidación catalítica en fase líquida de este compuesto conducen a la obtención de

intermediarios químicos, utilizados para producir industrialmente resinas, fragancias y otros productos (Tavera-Ruiz et al., 2019). Como catalizadores del proceso de oxidación de limoneno se han utilizado varios metales de transición y/o sus óxidos soportados en diversas matrices como óxidos, zeolitas y materiales mesoporosos. Sin embargo, bibliografía empleando tamices moleculares tipo MCM-41 modificados con vanadio en esta reacción resulta escasa, a pesar de que estos sólidos se destacan por su gran tamaño de poro y áreas específicas, así como también por la elevada actividad de las especies de vanadio en el soporte (Abreu et al., 2019, Sello et al., 2006). Sin embargo, un problema común relacionado a la aplicación de este tipo de sólidos en fase líquida es el lixiviado de las especies activas al medio de reacción, razón por la cual resulta importante hallar metodologías de heterogeneización de las especies, que confieran al material la estabilidad química necesaria para su utilización como catalizadores bajo estas condiciones.

En este trabajo se presenta la síntesis de un tamiz MCM modificado con vanadio, preparado mediante intercambio ion-agente plantilla (TIE). El mismo fue caracterizado y evaluado en la reacción de funcionalización de limoneno con H_2O_2 . Varios agregados/relaciones de oxidante fueron probados con el objeto de mejorar la conversión de sustrato. Una vez halladas las mejores condiciones, se analizó la estabilidad del material en el medio de reacción, y se propuso la impregnación del sólido con titanio como técnica para minimizar el lixiviado de vanadio en los ciclos catalíticos.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los materiales

La matriz silíceica pura (MCM-41) fue sintetizada siguiendo el procedimiento desarrollado en (Vaschetti et al., 2018). El sólido modificado con vanadio se preparó empleando el método de intercambio ion-agente plantilla (TIE), utilizando $VO(SO_4) \cdot H_2O$ (Aldrich 99,99%) como fuente de vanadio. El material final se denominó V-MCM(0,1%), donde el valor entre paréntesis representa el % p/p nominal de vanadio en el sólido final. El material bimetalico fue sintetizado por el método de impregnación húmeda (Elías et al., 2011), empleando el sólido V-MCM(0,1%) desorbido y calcinado como base. Como precursor de titanio se utilizó una solución de n-butóxido de titanio (Fluka 97%) en isopropanol (Cicarelli 99,5%), en una relación correspondiente con el material base como para lograr una carga de 0,5% p/p de titanio. El material final fue nombrado Ti/V-MCM(0,1%).

2.2. Caracterización fisicoquímica

Los patrones de Difracción de Rayos X (DRX) fueron tomados a bajo y alto ángulo empleando un Difractómetro PANalítico X-Pert Pro con ánodo de cobre. Los espectros UV-Vis-RD fueron recogidos en aire a temperatura ambiente con un Espectrofotómetro UV-Vis-RD con esfera integrada para reflectancia difusa Jasco V-650. El rango de longitudes de onda empleado fue de 200 nm a 900 nm y los datos fueron automáticamente convertidos según la ecuación de Kubelka-Munk. El contenido de vanadio y titanio en los materiales frescos y usados fue determinado mediante Espectroscopía de Plasma (ICP-OES) empleando un equipo Agilent Technologies 5110.

2.3. Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en régimen batch, en un sistema conformado por un reactor de vidrio, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo, sumergido en un baño a 343K durante 7 h. En una reacción típica se empleó limoneno (Lim, R(+)-Fluka, 98%) como reactivo, H_2O_2 (Cicarelli, 30% en agua) como oxidante en una relación molar Lim/oxidante 4:1 - 2:1, y los materiales sintetizados como catalizadores de reacción (14,3 g/L). El solvente empleado en todos los casos fue acetonitrilo (AcN, Sintorgan, 99,5%) en una relación molar 15:1 con el sustrato. Con el objeto de monitorear el proceso de oxidación, alícuotas de 0,1 mL del medio de reacción fueron tomadas a diferentes tiempos y filtradas en caliente para su análisis por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Agilent 7820 con una columna capilar HP-1 y un detector FID. La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación directa con estándares y empleando cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (CG-MS). El porcentaje de cada componente en la muestra de reacción fue calculado utilizando el método de normalización de áreas empleando factores de respuesta. El consumo de H_2O_2 se determinó por titulación yodométrica. La conversión de limoneno y oxidante fue expresada como la relación entre los moles

convertidos y la concentración inicial. La selectividad a productos de reacción se calculó como (moles de producto/moles de limoneno convertido) x 100. Los catalizadores usados fueron recogidos en su totalidad por filtración, lavados con solvente y regenerados por calcinación a 773 K para pruebas de estabilidad y heterogeneidad.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de los materiales

Los patrones de DRX a bajo ángulo de los sólidos calcinados pueden observarse en la Figura 1A. La matriz exhibe una señal principal a $2,5^\circ$ y otras dos señales secundarias a $4,3^\circ$ y $5,0^\circ$. Dichos picos pueden ser indexados a los planos (100), (110) y (200) respectivamente, representativos de estructuras mesoporosas hexagonales ordenadas (Do et al., 2005). El patrón de reflexión característico es observado también en los catalizadores V-MCM(0,1%) y Ti/V-MCM(0,1%), lo cual indica la permanencia del orden estructural a largo alcance incluso luego de la aplicación de las técnicas de funcionalización. Esto da cuenta de que la estructura del soporte no es notablemente afectada por la presencia de los metales.

La Figura 1B muestra los difractogramas a alto ángulo de la matriz pura y las muestras modificadas con los metales. A $2\theta \sim 23^\circ$, todos los sólidos exhiben una señal ancha tradicional de la sílice amorfa. En ningún caso se observan picos que pudieran ser asignados a la presencia de algún óxido de vanadio o titanio, con lo cual, en caso de existir las nanopartículas o *clusters* tendrían un tamaño pequeño (inferior al límite de detección de la técnica) o las fases correspondientes serían amorfas. En cualquier caso, las observaciones sugieren una elevada dispersión de las especies metálicas en el soporte.

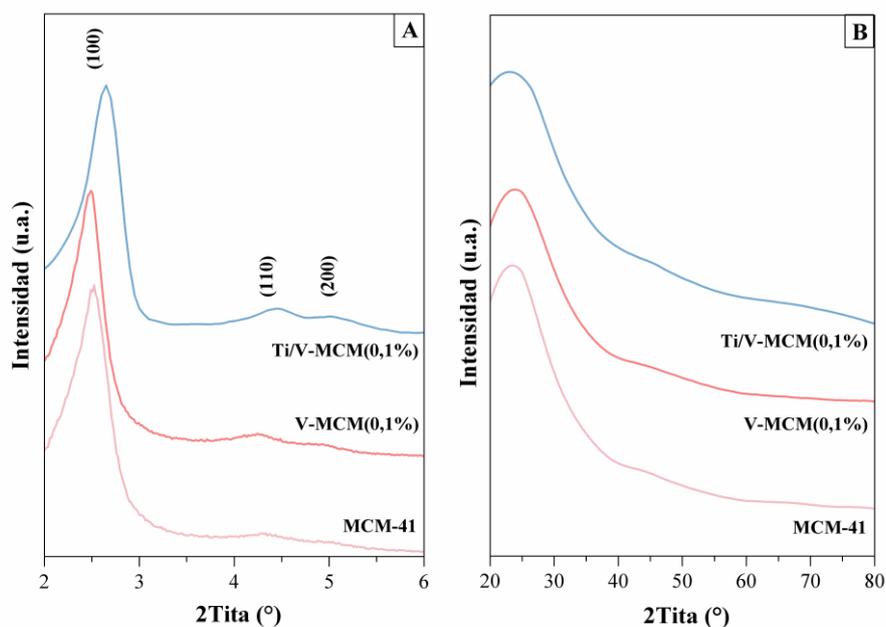


Fig. 1. Patrones de DRX de los materiales sintetizados: (A) a bajo ángulo, (B) a alto ángulo.

En la Tabla 1 se presentan los contenidos metálicos reales y las propiedades estructurales de los sólidos sintetizados. Como puede observarse, tanto V-MCM(0,1%) como Ti/V-MCM(0,1%) presentan valores de área específica y diámetro promedio de poro (D_p) que son característicos de materiales mesoporosos ordenados. Para el sólido modificado con vanadio, el área obtenida es muy similar a la superficie específica de la matriz pura, mientras que el material modificado con vanadio y titanio presenta un valor de área ligeramente menor. Esto podría deberse a la presencia de especies de titanio más expuestas en la superficie del soporte, como *clusters* y nanopartículas pequeñas de óxido (no detectables por rayos X). Estas especies alojadas dentro de los canales del soporte podrían bloquear algunos de los poros más pequeños de la matriz, reduciendo así levemente el área específica. No obstante, la disminución del área para esta muestra representa aproximadamente un 3,5% con respecto al valor exhibido por el soporte, lo

cual se encuentra en concordancia con la elevada dispersión de las especies metálicas evidenciada previamente por rayos X a alto ángulo.

Tabla 1. Contenidos metálicos y propiedades estructurales de los materiales sintetizados.

Muestra	V (%p/p) ^a	Ti (%p/p) ^b	Área (m ² /g) ^c	Dp (nm) ^d
MCM-41	-	-	1190	2,44
V-MCM(0,1%)	0,09	-	1170	2,27
Ti/V-MCM(0,1%)	0,09	0,50	1151	2,25

^{a,b} Contenido total metálico en el sólido final determinado por ICP, ^c Área específica (BET), ^d Diámetro de poro promedio (BJH).

En la Figura 2 se presentan los espectros UV-vis RD de la matriz pura y las muestras modificadas con metal, luego de su deshidratación a 500°C por 9 h. El tratamiento previo a temperatura resulta crítico ya que como es sabido, estos materiales se hidratan fácilmente modificándose el entorno de coordinación de las especies de vanadio. El material V-MCM(0,1%) presenta una banda centrada alrededor de 250 nm, la cual puede ser atribuida a una CT de baja energía para sitios aislados de vanadio (4+/5+), en coordinación tetraédrica con oxígeno de la red. La presencia de una segunda banda centrada a aproximadamente 300 nm puede asociarse con la existencia de especies de vanadio en estados de coordinación superiores (Solsona et al., 2001). Estos *nanoclusters* resultan de un proceso de polimerización incipiente de las especies aisladas, favorecido por el tratamiento de funcionalización aplicado.

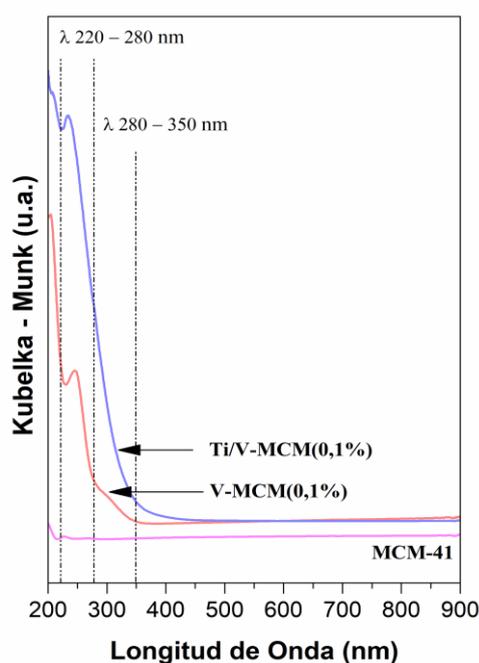


Fig. 2. Espectros UV-Vis-RD de los materiales sintetizados.

Con respecto a la muestra bimetálica, se observa un desplazamiento del máximo de absorción hacia menores longitudes de onda, producido por la presencia de titanio en el material. Así mismo, la absorción en el rango 220 – 250 nm se incrementó debido a la CT $O^- \rightarrow Ti^{+4}$ tetraédrico, la cual se solapa con la señal de vanadio aislado resultando en una única banda final. Por encima de 270 nm, el aumento de la absorción en el espectro de esta muestra puede encontrarse relacionado a la existencia de especies de titanio con mayor número de coordinación, presentes en la superficie del soporte. Adicionalmente, la ausencia de una banda a 330 nm indica que la fase anatasa no estaría presente en las muestras (Fontes et al., 2019).

El sólido V-MCM(0,1%) fue evaluado en la reacción de funcionalización de limoneno en presencia de H_2O_2 como oxidante. Como referencia se llevó a cabo un experimento blanco empleando el soporte puro, obteniendo como resultado una conversión de sustrato $< 1\%$ en mol. Esto implica que la modificación de la matriz silícea es esencial para el desarrollo de la reacción. La Figura 3 (A) muestra la conversión de limoneno con respecto al tiempo para este material y diferentes relaciones/agregados de oxidante. Como puede observarse, utilizando una relación molar Lim/H_2O_2 igual a 4, sólo un 12,4 % de los moles de sustrato iniciales fueron convertidos luego de 7 h. No obstante, analizando el perfil de la conversión en función del tiempo, se ve que el valor máximo fue alcanzado luego de 3 h, manteniéndose constante posteriormente. En un esfuerzo por mejorar este resultado, se realizaron experiencias efectuando agregados adicionales de oxidante para restituir su concentración inicial a 3 h, 1 h y 0,5 h desde iniciada la reacción. Para los distintos agregados, la conversión de sustrato luego de 7 h aumenta levemente si la restitución de la concentración inicial de H_2O_2 se realiza próxima al comienzo de la reacción. Este hecho se encuentra relacionado a que para todas las reacciones realizadas partiendo de una relación molar inicial $Lim/H_2O_2=4$, un consumo de oxidante de aproximadamente el 70 % mol es observado en el transcurso de la primera media hora, luego la conversión del oxidante aumenta paulatinamente hasta alcanzar un 90 % mol en 7 h. Con lo cual, al realizar el agregado adicional H_2O_2 a la media hora del comienzo, existe una mayor cantidad de oxidante disponible durante más tiempo en el medio de reacción, lo que produce el incremento observado en la conversión de limoneno.

Adicionalmente, se estudió el efecto de trabajar con una relación molar inicial $Lim/H_2O_2=2$. En este caso, la conversión de H_2O_2 luego de media hora de reacción fue igual a 33 % mol, correspondiendo a la misma cantidad de moles de H_2O_2 consumidos para el resto de las reacciones a igual tiempo. No obstante, el consumo progresivo de oxidante durante las 7 h de reacción permitió obtener los mejores resultados, siendo la conversión de limoneno 21,2 % mol al finalizar la misma.

En lo que respecta a selectividad a productos de reacción, en todos los casos analizados los productos alifáticos (carveol, carvona, perilaldehído e hidropéroxido de limoneno) representan aproximadamente el 60% del total y el resto corresponden a productos de epoxidación (óxido, diepóxido y glicol de limoneno). Estos resultados indican que los diferentes agregados de peróxido no tienen efecto significativo sobre la selectividad de la reacción.

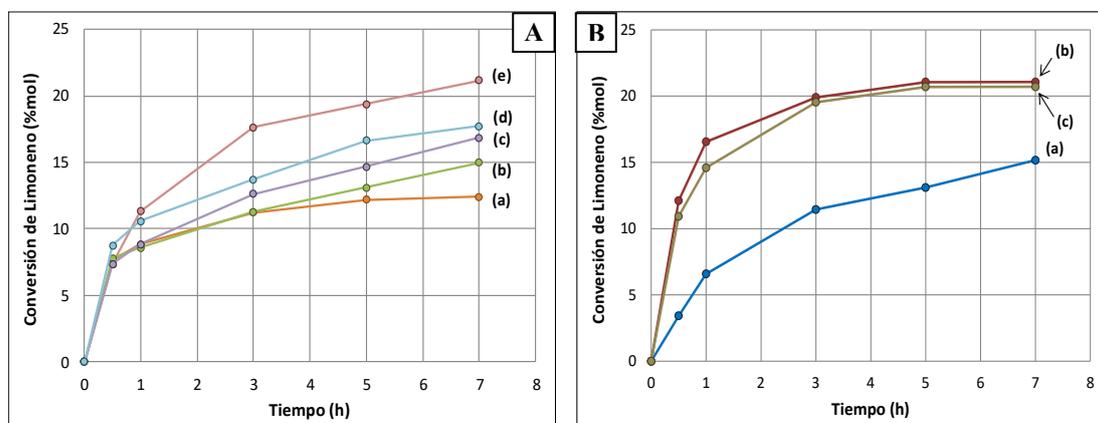


Fig. 3. Conversión de limoneno vs. tiempo de reacción. (A) (a) $Lim/H_2O_2=4$, (b) $Lim/H_2O_2=4$ con agregado a 3h, (c) $Lim/H_2O_2=4$ con agregado a 1h, (d) $Lim/H_2O_2=4$ con agregado a 0,5h, (e) $Lim/H_2O_2=2$. (B) (a) V-MCM(0,1%) $Lim/H_2O_2=2$ - 2° uso, (b) Ti/V-MCM(0,1%) $Lim/H_2O_2=2$ - 1° uso, (c) Ti/V-MCM(0,1%) $Lim/H_2O_2=2$ - 2° uso.

Estudios de estabilidad del material fueron llevados a cabo bajo las mejores condiciones de reacción ($Lim/H_2O_2=2$). La Figura 3 (B) muestra la conversión de sustrato en función del tiempo para un segundo ciclo de reacción, perfil (a). La conversión luego de 7 h disminuyó aproximadamente en un 23 %, lo que sugiere el lixiviado de especies activas durante el primer uso del material. Dicha observación fue confirmada mediante estudios de ICP realizados al material usado, encontrando que el mismo contiene sólo un 0,03 % en peso de vanadio, luego de dos ciclos de reacción.

Elías et al. (2012) encontraron que la impregnación con TiO_2 sobre materiales mesoporosos MCM-41 modificados con cromo, tiene un efecto protector sobre el cromo incorporado en el soporte, evitando así la lixiviación de éste a la solución. De acuerdo a esta metodología, para intentar evitar el lixiviado de

vanadio, titanio fue impregnado sobre la V-MCM(0,1%) en una proporción 5:1. El catalizador fue luego evaluado en dos ciclos sucesivos de oxidación de limoneno con H₂O₂ utilizando una relación molar inicial Lim/oxidante=2. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 3 (B), perfiles (b) y (c). A diferencia de lo sucedido con V-MCM(0,1%), para Ti/V-MCM(0,1%) la conversión obtenida de sustrato en el segundo uso del material fue aproximadamente la misma que aquella lograda durante el primer ciclo de reacción. Los estudios de ICP realizados al material bimetalico, luego de dos ciclos catalíticos no evidencian pérdidas significativas del contenido inicial de vanadio y titanio (Ti: 0,48 % en peso, V: 0,087 % en peso). La conversión de limoneno obtenida luego de 7 h de reacción para el material bimetalico fue muy similar al encontrado para V-MCM(0,1%), y la selectividad a productos posee una distribución 60%/40% en favor de productos alifáticos, tal como fue observado para el material modificado sólo con vanadio.

4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que a través de intercambio ion-agente plantilla (TIE) es posible modificar soportes tipo MCM-41 con vanadio, para conseguir materiales con buen ordenamiento estructural a largo alcance y parámetros texturales característicos de tamices moleculares mesoporosos. Por medio de estudios UV-vis logró determinarse el entorno de coordinación de vanadio, encontrando sitios aislados (+4/+5) y nanoclusters como especies en la muestra final calcinada. El desempeño del material fue evaluado en la reacción de oxidación en fase líquida de limoneno con H₂O₂. El sólido resultó ser activo bajo las condiciones evaluadas, y tuvo un buen desempeño a pesar del bajo contenido metálico, lo cual estaría dando cuenta de la elevada actividad de los sitios activos. Se encontraron, sin embargo, indicios de lixiviado de especies activas al medio de reacción. Con el objeto de mejorar la estabilidad del material de vanadio, se realizó la impregnación de titanio obteniendo un material bimetalico. El catalizador resultante posee estabilidad mejorada, y muestra buena actividad en la oxidación de limoneno. De esta manera, la elevada dispersión y disponibilidad de especies activas en los materiales V-MCM sintetizados por TIE, características importantes para el buen desempeño en la oxidación catalítica, pueden conservarse evitando el lixiviado del metal mediante la protección del mismo con bajas cantidades de titanio.

Reconocimientos

Los autores agradecen a CONICET y a la Universidad Tecnológica Nacional (FRC) por el soporte financiero.

Referencias

- Abreu, T. H., Meyer, C. I., Padró, C., Martins, L. (2019). Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 273, 219.
- Chheda, J. N., Huber, G. W., Dumesic, J. A. (2007). Liquid-Phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7164.
- Do, Y., Kim, J., Park, J., Park, S., Hong, S., Suh, C., Lee, G. (2005). Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41. *Catal. Today*, 101, 299.
- Eliás, V. R., Vaschetto, E. G., Sapag, K., Crivello, M. E., Casuscelli, S. G., Eimer, G. A. (2011). Synthesis and photocatalytic activity of titania-loaded transition metal-modified MCM-41 molecular sieves. *Top. Catal.*, 54, 277.
- Eliás, V., Sabre, E., Sapag, K., Casuscelli, S., Eimer, G. (2012). Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO₂/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7. *Appl. Catal. A: Gen.*, 413, 280.
- Fontes, M. S. B., Melo, D. M. A., Fontes, L. A. O., Braga, R. M., Costa, C. C., Martinelli, A. E. (2019). Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 26, 5983.
- Ötvös, S. B., Pálinkó, I., Fülöp, F. (2019). Catalytic use of layered materials for fine chemical syntheses. *Catal. Sci. Technol.*, 9, 47.
- Sello, G., Fumagalli, T., Orsini, F. (2006). Recent Developments in Epoxide Preparation. *Curr. Org. Synth.*, 3, 457.
- Solsona, B., Blasco, T., López Nieto, J. M., Peña, M. L., Rey, F., Vidal-Moya, A. (2001). Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes. *J. Catal.*, 203, 443.
- Tavera-Ruiz, C. P., Gauthier-Maradei, P., Capron, M., Pirez, C., Gardoll, O., Katryniok, B., Dumeignil, F. (2019). Transformation of DL limonene into aromatic compounds using supported heteropolyacid catalysts. *Catal. Lett.*, 149, 328.
- Vaschetti, V., Cánepa, A., Barrera, D., Sapag, K., Eimer, G., Casuscelli, S. (2018). Improved template – ion exchange synthesis of Cu-nanostructured molecular sieves. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, in press.