



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Oxidación catalítica selectiva de 2-metiltiobenzotiazol mediante titanatos alcalino térreos

Leal Marchena, Candelaria^{1,*}, Salinas, Daniela², Lerici, Laura¹, Pecchi, Gina² y Pierella, Liliana¹

1. Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) / Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro López, 5016, Córdoba, Argentina. E-mail: cleal@frc.utn.edu.ar

2. Departamento de FísicoQuímica, Edmundo Larenas 129, Universidad de Concepción, Chile.

Palabras Claves: benzotiazoles, oxidación selectiva, óxidos mixtos

Resumen

Se estudió la oxidación selectiva de 2-metiltiobenzotiazol empleando titanatos alcalino térreos, (A=Ca, Sr, Ba) ATiO_3 como catalizadores. La reacción se realizó en un reactor tipo batch con baño termostatzado empleando acetonitrilo como solvente y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se evaluaron diferentes parámetros de reacción como: efecto del catión alcalino térreo, cantidad de catalizador y reúsos.

La conversión obtenida aumentó con el incremento del número atómico del catión A, de acuerdo al siguiente orden: $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, relacionado con la cristalinidad de la estructura tipo perovskita. Se observó que el incremento en la cantidad de catalizador aumentó la conversión final hasta un óptimo y luego disminuyó, consecuencia de la descomposición del agente oxidante. El catalizador que mejor actividad presentó, se evaluó a los fines de poder recuperar y reutilizar el catalizador, obteniéndose resultados similares en al menos cuatro ciclos de reuso sin pérdida de la actividad.

Abstract

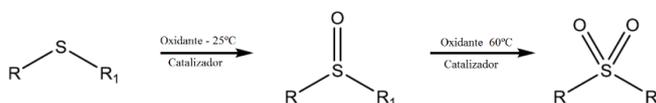
Selective oxidation of 2-methylthiobenzothiazole was studied employing alkaline earth titanates, (A=Ca, Sr, Ba) ATiO_3 as catalysts. The reaction was carried out in a batch reactor with thermostatzed bath using acetonitrile as solvent and hydrogen peroxide as oxidant agent. Different reaction parameters were evaluated, such as: effect of alkaline earth cation, amount of catalysts and reuses.

The obtained conversion increased with the increase of the atomic number of the cation A, according to the following order: $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, in relation with the crystallinity of the perovskite type structure. It was observed that the increase in the amount of catalyst increased the final conversion to an optimum and then decreased as a consequence of the decomposition of the oxidizing agent. The catalyst that presented the best activity was evaluated in order to recover and reuse the catalyst, obtaining similar results for unless four reuse cycles without any loss of activity.

Introducción

Los benzotiazoles son compuestos organosulfurados con una gran variedad de aplicaciones en agricultura e industria farmacéutica [1, 2], como inhibidores de corrosión en detergentes y fluidos anticongelantes [3]. Su principal aplicación industrial es como catalizadores de vulcanización y como antioxidantes agregados durante la manufactura de caucho [4].

En los últimos años, la oxidación selectiva de compuestos organosulfurados a sus correspondientes sulfonas ha recibido una creciente atención como proceso de aplicación industrial para la generación de intermediarios de industria farmacéutica y biológica [5-6]; además de obtener compuestos con mayor biodegradabilidad [7]. Los sulfuros pueden oxidarse a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas controlando la selectividad mediante la temperatura y la cantidad de agente oxidante empleado. Se ha reportado que es posible obtener mayor selectividad hacia el sulfóxido a bajas temperaturas ($\sim 25^\circ\text{C}$) y mediante condiciones de reacción más drásticas se incrementa la selectividad hacia la sulfona ($>40^\circ\text{C}$) [8] (Esquema 1).



Esquema 1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y/o sulfonas.

El H_2O_2 es un agente oxidante ampliamente utilizado, económico, ambientalmente benigno dado que genera como único sub-producto agua y con alto contenido de oxígeno activo [9]. Sin embargo para obtener altos niveles de conversión y selectividad hacia la sulfona en ausencia de catalizadores, son necesarias elevadas temperaturas y tiempos de reacción más largos [10]. Por este motivo es necesario el desarrollo de catalizadores heterogéneos altamente selectivos.

Dentro de la amplia variedad de materiales catalíticos reportados para la oxidación de sulfuros [11, 12], se plantea el empleo de titanatos alcalinos térreos con estructura tipo perovskita, ATiO_3 (A= Ca, Sr, Ba), debido a sus resultados alentadores en oxidaciones de otro tipo de moléculas orgánicas [13, 14]. Estos materiales se emplearán como catalizadores heterogéneos en la oxidación de 2-metiltiobenzotiazol.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

Los titanatos alcalinos térreos, ATiO_3 (A= Ca, Sr, Ba) fueron preparados a partir del precursor tetraetiltitanato y los correspondientes nitratos de los metales alcalinos térreos, con citrato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$) como agente acomplejante en exceso, para garantizar la formación del complejo metálico. El complejo catiónico se precipita en metanol. El precipitado resultante se filtra y lava con metanol. El sólido resultante se seca en vacío por 10h a 120°C y se calcina a 700°C durante 9h.

Caracterización de los catalizadores

Los materiales fueron caracterizados a través de diversas técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) utilizando un difractómetro D4 Endeavor Bruker AXS empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 \AA . Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 20-80^\circ$ y velocidad de 2° por min; Área superficial específica (S_{BET}), empleando un equipo TriStar II 3020; previamente a las mediciones las muestras fueron desgasificadas a 300°C por 2h.

Actividad Catalítica

La oxidación catalítica de 2-metiltiobenzotiazol (2-MTBT, 97%, Aldrich) con H_2O_2 (30%, Cicarelli) se llevó a cabo en un reactor de vidrio pirex (capacidad 25 cm^3), sumergido en un baño termostatzado

equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa. Se empleó como solvente acetonitrilo (99.5% Cicarelli), a una temperatura de 60°C y variando la cantidad de catalizador. Los productos fueron extraídos del reactor a diferentes tiempos de reacción con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa (CG) empleando un cromatógrafo Perkin Elmer 500 equipado con columna capilar (ZB-1) y detector FID, y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A), con una columna capilar HP-5 (25 m x 0.2 mm di). El cálculo de la conversión final se obtuvo mediante la ecuación (1), donde N_o y N_f corresponden a los moles de reactivo iniciales y finales; y la selectividad hacia el producto deseado, mediante la ecuación (2).

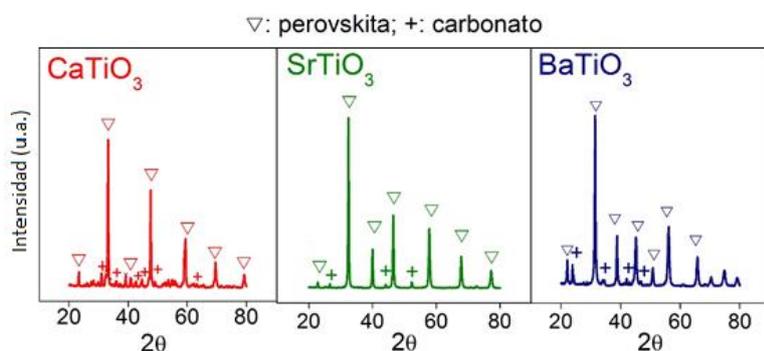
$$\text{Conversión (\%mol)} = \left(\frac{N_o - N_f}{N_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectividad (\%mol)} = \frac{N_{\text{producto}}}{N_{\text{totales}}} \times 100 \quad (2)$$

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Los patrones de XRD de los titanatos alcalinos térreos se presentan en la Figura 1. Para el CaTiO_3 se observan los picos de difracción a $2\theta = 23^\circ, 33.3^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 47.5^\circ, 59.4^\circ$ y 69.5° , los cuales son



característicos de la estructura perovskita ortorrómbica (JCPDS 42-0423) [15]. Se observa además un pequeño pico a $2\theta = 24.5^\circ$ atribuido a la fase anatasa del TiO_2 [16], y un pico a $2\theta = 29.45^\circ$, junto con otros de menor intensidad los cuales se atribuyen a CaCO_3 [17].

Para el caso de SrTiO_3 (JCPDS 35-0734), se detectó una estructura perovskita cúbica altamente simétrica con presencia de carbonatos cristalinos como fases segregadas a $2\theta = 25.2^\circ, 44^\circ$ y 52° [18]. El patrón de XRD de BaTiO_3

Figura 1. Patrones de Difracción de XRD de titanatos alcalinos térreos.

indica una estructura perovskita tetragonal (JCPDS 83-1880) con presencia de carbonatos como fases segregadas [19]. La ausencia de separación de la señal a $2\theta = 45^\circ$ para el BaTiO_3 confirma la ausencia de la fase cúbica [20]. La intensidad de los picos permite inferir una estructura altamente cristalina.

A pesar de que la cantidad de carbonatos presentes en los titanatos sigue el siguiente orden: $\text{CaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{BaCO}_3$, se ha reportado que la estabilidad de los mismos sigue una tendencia opuesta [21]. Puede observarse la facilidad de la formación de la estructura perovskita con el incremento del radio iónico del catión A. Por lo tanto, es de esperar que la variación en el comportamiento catalítico de los titanatos alcalinos térreos preparados dependa de la naturaleza del catión A.

Los resultados de área superficial BET de los materiales se presentan en la Tabla 1. Los valores obtenidos aumentan de acuerdo al siguiente orden: $\text{BaTiO}_3 > \text{SrTiO}_3 > \text{CaTiO}_3$. Estos valores resultan similares a los reportados en bibliografía para diversos óxidos con estructura tipo perovskita cuya área superficial BET resulta ser cercana a los $15\text{m}^2\text{g}^{-1}$ o incluso inferior a $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$, dependiendo del método

de preparación empleado y la temperatura de calcinación de acuerdo a lo reportado por Peña y García Fierro [22].

Tabla 1. Área superficial específica de ATiO_3 (A= Ca, Sr, Ba).

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})
CaTiO_3	10
SrTiO_3	14
BaTiO_3	15

Actividad Catalítica

Los materiales caracterizados se evaluaron en la oxidación selectiva de 2-MTBT. En una primera instancia, se estudió el efecto de la naturaleza del catión A de los titanatos. La Figura 2 muestra la conversión (mol%) en función del tiempo de reacción. Es posible observar un incremento en la conversión final con el incremento del número atómico del catión A: CaTiO_3 (84%) < SrTiO_3 (86%) < BaTiO_3 (93%). En todos los casos la selectividad hacia la correspondiente sulfona resultó mayor al 95 mol%, detectándose como único sub-producto, sulfóxido.

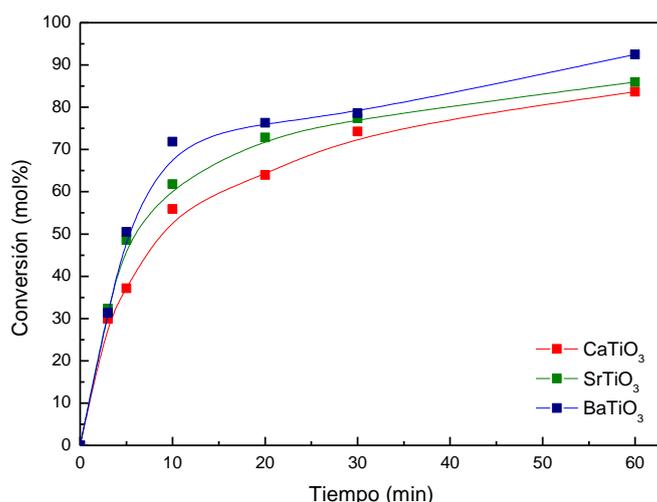


Figura 2. Conversión de 2-MTBT en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 2-MTBT (2mmol), H_2O_2 (20mmol), catalizador (100mg), acetonitrilo (6mL), 60°C , 1h.

La correlación de la actividad catalítica con el número atómico se ha informado previamente para carbonatos y óxidos alcalinos en la oxidación de hulla de carbón [23, 24], la oxidación de sulfuros con niobatos alcalinos [25] y óxidos de metales alcalinotérreos como promotores de electrones en la oxidación del CO [19]. Este comportamiento es atribuido principalmente al aumento de la densidad de electrones de superficie de los sitios activos, mientras que el aumento de los radios atómicos que promueven la transferencia de electrones desde el soporte, aumentando la disponibilidad del oxígeno de la red y, por lo tanto aumentando la conversión obtenida.

Basado en lo previamente discutido, el aumento de la actividad catalítica en relación al número atómico del catión A ($\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$) podría estar relacionado con el área superficial que aumenta de igual manera, al mayor tamaño de cristal asociado a la mayor cristalinidad, como pudo determinarse por XRD y una mayor movilidad del oxígeno de la red.

Se estudió el efecto de la cantidad de catalizador y para ello se seleccionó el catalizador que mejor conversión final presentó, BaTiO_3 . Los resultados se presentan en la Figura 3 y puede observarse que a los 60 minutos de reacción, los valores de conversión de 2-MTBT aumentaron significativamente del 76% al 93% cuando la masa del catalizador aumenta de 20 a 100 mg. Se ha reportado [26] que el incremento de la cantidad de catalizador por encima de una cantidad óptima, incrementa la tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno, según la reacción (1):

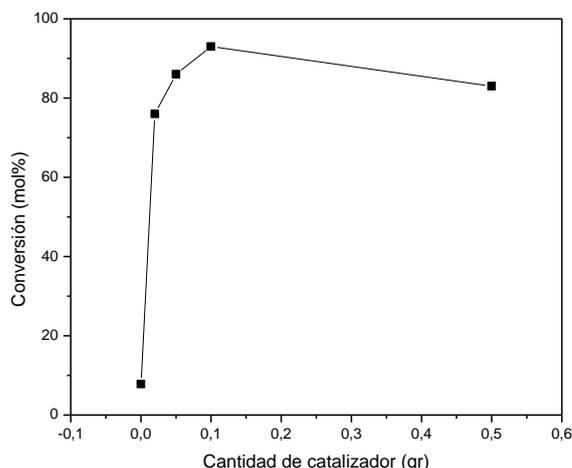


Figura 3. Conversión de 2-MTBT empleando BaTiO_3 en función de la cantidad de catalizador. Condiciones de reacción: 2-MTBT (2mmol), H_2O_2 (20mmol), acetonitrilo (6mL), 60°C , 1h.

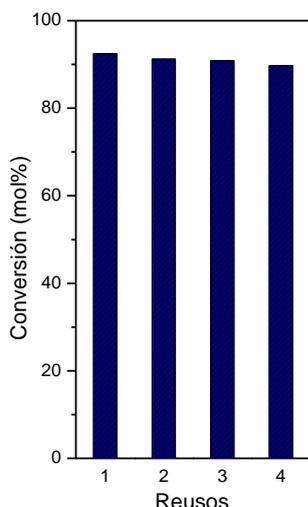


Figura 4. Conversión final de los ciclos de reúso de BaTiO_3 en la oxidación de 2-MTBT.

Conclusiones

Se sintetizaron titanatos alcalinos térreos calcinados a 700°C para ser evaluados como catalizadores selectivos heterogéneos en la oxidación de 2-metiltiobenzotiazol. Los materiales presentaron las estructuras perovskitas cristalinas características de acuerdo al catión, determinado por XRD y con áreas superficiales similares a las reportadas para estos materiales.

Se evaluó el efecto de la naturaleza del catión A (Ca, Sr, Ba), observándose un incremento en la pureza de la estructura perovskita, reflejado en un aumento en la conversión final en relación al número

Teniendo en cuenta que la descomposición del H_2O_2 y la oxidación del 2-MTBT ocurren simultáneamente, la disminución de la disponibilidad de oxidante explica la disminución en la conversión final cuando se incrementa la cantidad de catalizador a 500mg. Una reacción no catalizada se llevó a cabo en iguales condiciones de reacción, obteniéndose una conversión final de sólo 8%.

Debido a que una de las características más atractivas de la Catálisis Heterogénea es la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador, se realizaron ensayos de reúsos evaluando en primera instancia el método de regeneración del catalizador.

Para el primer método, una vez finalizada la reacción, el catalizador se separó de la fase líquida, se lavó con acetonitrilo, se secó en estufa a 140°C y luego se sometió a un tratamiento térmico de calcinación en aire a 500°C . El segundo método, el catalizador recuperado se lavó con acetonitrilo y se secó en estufa a 140°C [27]. Ambos catalizadores se reutilizaron en la reacción de oxidación en iguales condiciones a las detalladas en la sección de Actividad Catalítica. Dado que no se observaron diferencias significativas en la conversión final luego de ambos métodos de regeneración, se procedió a realizar los posteriores ensayos de reúso sin la etapa de calcinación.

Puede observarse en la Figura 4 que la actividad permanece constante con los sucesivos ciclos de reúso. Esto nos permite confirmar la gran estabilidad de los carbonatos como especies segregadas del BaTiO_3 y la ausencia de lixiviación de estas especies segregadas, en concordancia a los resultados de caracterización.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

atómico ($\text{CaTiO}_3 < \text{SrTiO}_3 < \text{BaTiO}_3$). La selectividad obtenida hacia la correspondiente sulfona resultó superior al 95%, obteniéndose como sub-producto, sulfóxido.

Se seleccionó el titanato de bario para evaluar el efecto de la cantidad de catalizador y los reusos. Respecto a la cantidad de catalizador se observó que por encima de una cantidad óptima, la conversión disminuye consecuencia de la descomposición del agente oxidante. También se evaluó el reuso de este material, encontrándose que puede ser utilizado en al menos cuatro ciclos de reacción sin que haya pérdida significativa de la actividad confirmando su estabilidad en reacción de oxidación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y UTN UTI3864TC (Leal Marchena, Lerici y Pierella), y FONDECYT 3150010 y 1170083 (Salinas y Pecchi).

Referencias

- [1] N. Herrera Cano, M.S. Ballari, A.G. López, A.N. Santiago; *J. Agric. Food Chem* 63 (2015) 3681-3686.
- [2] Z. Ji, F. Zhou, S. Wei; *Bioorg. Med. Chem. Lett* 25 (2015) 4065-4068.
- [3] A.S. Fouda, A. El-Sonbati, S.A. Hassan; *Afr. J. Pure Appl. Chem* 7 (2013) 67-78.
- [4] N. Haroune, P. Besse, B. Combourieu, M. Sancelme, H. De Wever, A.M. Delort en *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), Springer, Alemania (2005) Cap. 28: 295-304.
- [5] E. Wojaczynska, J. Wojaczynski; *J. Chem. Rev.* 110 (2010) 4303-4356.
- [6] K.A.S. Stingl, B. Tsogoeva; *Tetrahedron: Asymmetry* 21 (2010) 1055-1062.
- [7] S. Ahammed, D. Kundu, M. N. Siddiqui, B.C. Ranu; *Tetrahedron Lett.* 56 (2015) 335-337.
- [8] R. Frenzel, A. G. Sathicq, M.N. Blanco, G.P. Romanelli, L.R. Pizzio; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 403 (2015) 27-36.
- [9] A. Jia, L. Lou, C. Zhang, Y. Zhang, S. Liu; *J. Molec. Catal. A* 306 (2009) 123-129.
- [10] C. Saux, C. Leal Marchena, L.R. Pizzio, L.B. Pierella; *J. Porous Mater.* 23 (2016) 947-956.
- [11] S.M. Islam, A.S. Roy, P. Mondal, K. Tuhina, M. Mobarak, J. Mondal; *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 127-131.
- [12] K. Yang, Y. Zhang, Y. Li, P. Huang, X. Chen, W. Dai, X. Fu; *Appl. Catal. B: Environ.* 183 (2016) 206-215.
- [13] M.A. Bañares; *Catal. Today*, 51 (1999) 319-348.
- [14] J.E. Arce, A.E. Arce, Y. Aguilar, L. Yate, S. Moya, C. Rincón, O. Gutiérrez; *Ceram. Int.*, 42 (2016) 10322-10331.
- [15] X. Rao, C.L. Chu, Q. Sun; *Surf. Coat. Technol* 302 (2016) 117-125.
- [16] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, C. Campos, L.E. Cadús, B.P. Barbero; *Catal. Today* 133-135 (2008) 420-427.
- [17] W.Y. Hernández, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, P. Vernoux; *Catal. Today* 258 (2015) 525-534.
- [18] G. Álvarez, A. Conde-Gallardo, H. Montiel, R. Zamorano; *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 196-199.
- [19] X. Yang, Z. Ren, G. Xu, C. Chao, S. Jiang, S. Deng, G. Shen, X. Wei, G. Han; *Ceram. Int.* 40 (2014) 9663-9670.
- [20] S.Y. Wu, X.M. Chen, X.Q. Liu; *J. Alloys Compd.* 453 (2008) 463-469.
- [21] Y. Monakhova, P. Agulhon, F. Quignard, N. Tanchoux, D. Tichit; *Catal. Today* 189 (2012) 28-34.
- [22] L.R. Prado, N.S. de Resendb, R.S. Silva, S.M.S. Egues, G.R. Salazar-Banda; *Chem. Eng. Proces.* 103 (2016) 12-20.
- [23] M.A. Peña, J.L.G. Fierro; *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981-2018.
- [24] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn; *Fuel* 77 (1998) 111-119.
- [25] B.R. Stanmore, J.F. Brillhac, P. Gilot; *Carbon* 39 (2001) 2247-2268.
- [26] C. Leal Marchena, C. Saux, R. Dinamarca, G. Pecchi, L. Pierella; *RSC Adv.* 6 (2016) 102015-102022.
- [27] V. R. Choudhary, N. S. Patil, N. K. Chaudhari, S. K. Bhargava; *Appl. Catal., A* 131 (1995) 309-322.