

Catalizadores MCM-41 modificados con vanadio para la oxidación selectiva de α -pineno: Estabilidad al lixiviado de las especies activas.

Analía Cánepa^{a*}, Eliana Vaschetto^a, Virginia Vaschetti^a, Griselda Eimer^a, Sandra Casuscelli^a.

^aCentro de Investigación y Tecnología Química (UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina, X5016ZAA

Email: * acanepa@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudió la estabilidad del material V-MCM-41 modificado con un contenido de Vanadio de 0,035%p/p (V-M(0,035%)) al lixiviado de las especies activas, la heterogeneidad de la reacción y la posibilidad de reutilizar el catalizador en la reacción de oxidación de α -pineno. Del análisis de UV-Visible con Reflectancia Difusa se pudo inferir que los cationes $V^{\delta+}$ son estables, en tanto que las especies $(V^{\delta+}\dots O^{\delta-}\dots V^{\delta+})_n$ son lábiles y sufren modificaciones tanto por el medio de reacción como por el tratamiento térmico. Además, por ICP se determinó que bajo las condiciones estudiadas se presenta lixiviación de especies metálicas, pero las mismas no mostraron actividad en la reacción. Por otro lado, se realizaron ciclos catalíticos, no observándose pérdida significativa de actividad y siendo la verbenona el producto mayoritario. En tanto, la eficiencia del H_2O_2 aumentó con los sucesivos reúsos, sugiriendo que los *nano-clusters* fueron las especies lixiviadas, responsables de su descomposición y/o porque fue consumido en el proceso de lixiviado.

Palabras clave: V-M(0,035%); oxidación; α -pineno; estabilidad.

1. Introducción

Entre los catalizadores heterogéneos modificados con metales de transición, aquéllos con vanadio se caracterizan por tener importantes aplicaciones en procesos industriales que involucran reacciones de oxidación. Cabe destacar que, sin considerar la industria metalúrgica, alrededor del 5% de la producción anual de vanadio se destina específicamente a su uso en catálisis (1).

Un aspecto importante a ser estudiado cuando los procesos de oxidación se realizan en fase líquida con catalizadores sólidos, es la estabilidad del catalizador al lixiviado de las especies activas, la heterogeneidad de la reacción y la posibilidad de reutilizar el catalizador. Por lo general, el lixiviado es el resultado de la solvólisis del enlace metal-oxígeno, a través del cual el metal está retenido en el soporte. Así, se pueden distinguir tres posibles situaciones para los catalizadores heterogéneos en fase líquida: que el metal no sea lixiviado y el catalizador opere en condiciones ciertamente heterogéneas, que el metal lixivie pero que la especie en solución no sea activa para la reacción, por lo que la catálisis observada es predominantemente heterogénea; que el metal lixivie y sea activo, actuando como un catalizador homogéneo (2). Según la bibliografía, una de las principales desventajas que presentan los catalizadores de vanadio empleados en reacciones de oxidación, es precisamente el lixiviado del metal hacia la fase líquida (3,4). Sugiriendo así que la estabilidad de este metal bajo las condiciones de reacción depende de la naturaleza del sustrato, del solvente y del oxidante (5).

En este trabajo, se estudió la oxidación de α -pineno con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) utilizando un tamiz molecular modificado con 0,035%p/p de Vanadio (V-M(0,035%)) (6) debido a que sus productos de reacción se utilizan en la industria farmacéutica, de perfumes y cosméticos (7). En particular, la verbenona reviste gran interés ya que se emplea como material de partida para síntesis de Taxol, un importante agente terapéutico en tratamientos oncológicos y como intermediario para la fabricación de pesticidas (7, 8). Además se prestó especial atención al estudio de la estabilidad y reutilización del catalizador.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis del catalizador

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con V, fueron preparados por síntesis hidrotérmica (6). Se utilizó tetraetoxisilano (TEOS, Fluka > 98%) como fuente de silicio y sulfato de

vanadilo hidratado ($\text{VO}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, Aldrich > 99,99%) como fuente de metal. Como agente director de estructura se empleó una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr, Aldrich) en etanol y el pH se ajustó a 13 con una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma-Aldrich). La composición molar de partida fue: $\text{Si}/\text{V}=240$, $\text{OH}/\text{Si}=0,3$, $\text{surfactante}/\text{Si}=0,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=60$. En una síntesis típica, se mezclaron los reactivos bajo agitación vigorosa durante 3h y el gel resultante fue tratado a 100 °C por 4 días en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena. El sólido final se filtró, lavó y secó a 50 °C durante toda una noche. Finalmente, el agente director de estructura se evacuó mediante calentamiento (2°C/min) hasta 500 °C bajo flujo de N_2 (45 mL/min) durante 6 h y posterior calcinación a 500 °C durante 6 h bajo flujo de aire (45 mL/min). El contenido final de V, determinado por Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) fue de 0,035%p/p de V, al material resultante se lo denominó V-M(0,035%). La caracterización de los materiales evaluados en este trabajo fue previamente reportada (6).

2.2. Oxidación catalítica de α -pineno

Las reacciones de oxidación de α -pineno con H_2O_2 se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa en un reactor de vidrio equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo sumergido en un baño a 70 °C. Una reacción típica consistió en colocar 6,14 mmol de α -pineno (Fluka > 95%), 1,54 mmol de H_2O_2 (Riedel de Haen 35 % p/p) (relación molar sustrato/oxidante: 4/1), 92,19 mmol de acetonitrilo (Sintorgan 99,5%), y 54 mg de catalizador. Para seguir el avance de la reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las alícuotas se filtraron y analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II con Columna Capilar HP-1 y detector FID. El H_2O_2 remanente fue determinado por titulación iodométrica. La selectividad a los productos fue calculada como (mmol producto/mmol productos totales) x 100. En tanto, la conversión de la olefina se calculó como la relación entre los moles de reactivo consumido y los moles iniciales. Finalmente, la eficiencia del H_2O_2 se calculó como los moles de α -pineno consumidos/moles de H_2O_2 convertidos.

3. Resultados y discusión

Para estudiar el efecto del solvente y del oxidante sobre las especies activas de los materiales sólidos se llevaron a cabo dos experiencias: en la primera el catalizador fue agitado en una mezcla acetonitrilo/oxidante por 2 h a 70 °C, posteriormente se filtró el catalizador y se agregó el sustrato a la mezcla líquida de reacción completando 7 h de reacción. En la segunda experiencia se procedió de la misma manera pero el catalizador solo fue agitado con el solvente, filtrado, con el posterior agregado del sustrato y el oxidante. Los resultados revelaron que en ambos casos no hubo actividad catalítica, dando cuenta que en caso de existir vanadio en solución no sería activo. Las muestras fueron analizadas por espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) previa calcinación a 500 °C durante 12h, y por ICP-OES. En la Figura 1 se presentan los espectros

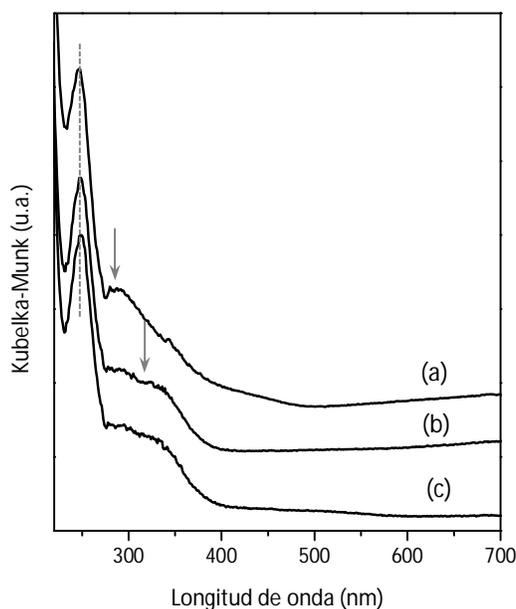


Figura 1. Espectros de UV-Vis-RD del catalizador fresco (a), después de estar 2h en contacto con el solvente (b), y después de estar 2h en contacto con el solvente y el oxidante (c).

de UV-Vis-RD: la banda a ~ 260 nm fue adjudicada a cationes aislados $V^{\delta+}$ en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red, en tanto la banda por encima de 300 nm fue asignada a la presencia de iones $V^{\delta+}$ hidratados y/o *nano-clusters* del tipo $(V^{\delta+}\cdots O^{\delta-}\cdots V^{\delta+})_n$ en la superficie de las paredes de los canales mesoporosos (6). Como puede observarse la banda a 260 nm permanece inalterada para todos los casos, lo que estaría sugiriendo que los cationes $V^{\delta+}$ son térmica y químicamente estables. En tanto la banda en la zona de los 300 nm para los espectros (b) y (c) se desplaza hacia mayores longitudes de onda y disminuye su intensidad. El desplazamiento puede ser atribuido a la formación de agregados de mayor tamaño ocasionado por el tratamiento

térmico (9). Por otra parte, la disminución en la intensidad de la banda se correlaciona con la mayor interacción de los *nano-clusters* con el medio de la reacción: solvente y oxidante, los cuales serían los responsables del posible lixiviado del metal. Los resultados de ICP-OES confirmaron una pérdida de V de alrededor del 6% p/p para el material en contacto con el solvente y 30% para el material en contacto con el solvente y el oxidante. Además, se realizaron experiencias complementarias con el material V-M(0,035%) fresco a fin de evaluar la posibilidad de reutilizarlo. Se efectuaron varios ciclos catalíticos de 7 h, al finalizar cada uno el catalizador se filtró y lavó reiteradas veces con solvente y se calcinó a 500° C por 12 h para asegurar la completa remoción de residuos orgánicos. En la Figura 2 se presentan los resultados de conversión de α -pineno y selectividad a los productos de oxidación y en la Tabla 1 la conversión y eficiencia del H₂O₂. Si bien el material V-M(0,035%) no presentó una pérdida significativa de actividad catalítica después de cuatro reúsos, la conversión del H₂O₂ mostró una marcada disminución con el consecuente incremento de la eficiencia. Así, el elevado consumo del H₂O₂ en los dos primeros ciclos estaría asociado al proceso de lixiviado de los (V^{δ+}...O^{δ-}...V^{δ+})_n y a su reacción de descomposición.

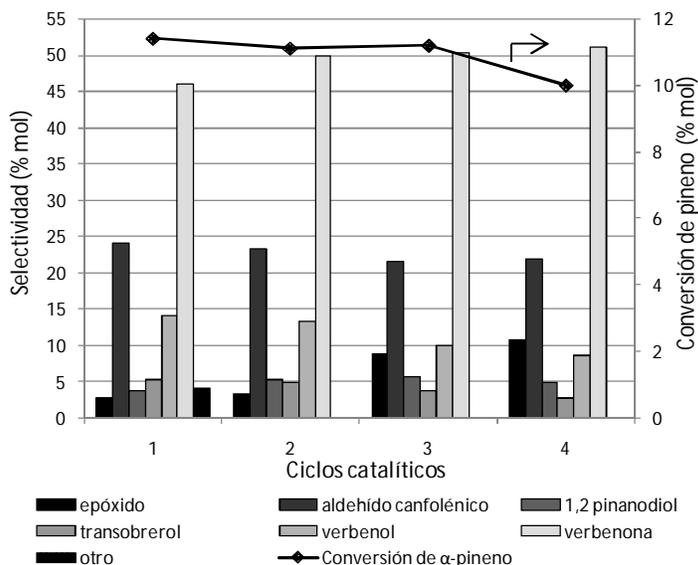


Tabla 1. Conversión y eficiencia del H₂O₂

Ciclos	Conversión H ₂ O ₂ (% mol)	Eficiencia H ₂ O ₂ (% mol)
1	79,7	57,2
2	67,9	65,4
3	22,8	98,0
4	22,5	100,0

Figura 2. Conversión de α -pineno y selectividad a los productos de oxidación para cada reuso. Condiciones: relación molar sustrato/oxidante: 4/1, 70 °C, catalizador: 9 mg/mL, 7h.

Los resultados de ICP del medio de reacción fueron de 0,102 ppm para el primer ciclo, 0,05 ppm para el segundo, siendo no detectable en el tercero y cuarto, lo que se traduce en una pérdida total de V del 5% p/p. En base a estos resultados se puede inferir que los cationes V^{δ+} aislados son

las especies activas y los *nano-clusters* aparecen como especies accesibles, capaces de ser lixiviadas por el medio de reacción. En cuanto a la distribución de los productos obtenidos se observaron tanto los provenientes de la epoxidación del doble enlace (epóxido de pineno, aldehído canfolénico, 2,3 pinenodiol y transobrero) como los provenientes de la oxidación alílica (verbenol y verbenona) (Figura 2), siendo la verbenona el producto mayoritario (aproximadamente 50%).

4. Conclusiones

Se estudió la estabilidad del catalizador V-M(0,035) al lixiviado de las especies activas, la heterogeneidad de la reacción y la posibilidad de reutilizar el catalizador en la reacción de oxidación de α -pineno. Los resultados de UV-Vis-RD junto con los de ICP revelaron que, bajo las condiciones estudiadas habría lixiviado del metal, sin embargo la especie generada en la fase líquida no resultó activa. Además cuando se realizaron cuatro ciclos catalíticos, no se observó pérdida significativa de la actividad, obteniéndose la verbenona como producto mayoritario. Por otro lado, la eficiencia del H_2O_2 aumentó con los sucesivos reusos, sugiriendo que los *nano-clusters* fueron las especies lixiviadas, responsables de su descomposición y/o porque la misma fue consumida en el proceso de lixiviado.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y UTN-FRC por el soporte financiero.

6. Referencias

1. B. Weckhuysen, D. Keller, *Catal. Today* **78**, 25 (2003).
2. R. Sheldon, I. Arends, H. Lempers, *Catal. Today* **41**, 387 (1998).
3. S. Shylesh, A.P. Singh; *J. Cat.* **233**, 359 (2005).
4. S. Shylesh, A. Singh, *J. Catal* **228**, 333 (2004).
5. Y. Deng, C. Lettmann, W. Maier, *Appl. Catal. A* **124**, 31 (2001).
6. C. Chanquía, A. Cánepa, K. Sapag, P. Reyes, S. Casuscelli, G. Eimer, *Top. Catal.* **54**, 160 (2011).
7. M. Sivik, K. Stanton, L. Paquette, *Org. Synth.* **72**, 57 (1995).
8. L. Passaro, F. Webster. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52** (10), 2896 (2004).
9. D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanoparticle Res.* **1**, 439 (1999).