
Tamices mesoporosos modificados con vanadio: Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en la funcionalización de limoneno con H₂O₂.

Vaschetti Virginia M., Eimer Griselda A., Cánepa Analía L., Casuscelli Sandra G.*

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba (UTN – FRC), Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria s/n, CP 5000, Córdoba, Argentina. scasuscelli@frc.utn.edu.ar.

Palabras Claves: Limoneno, MCM, Oxidación, TIE, Vanadio.

Resumen

Materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con distintos contenidos de vanadio, fueron sintetizados empleando el método de intercambio ion-agente plantilla. Los mismos fueron caracterizados fisicoquímicamente utilizando difracción de rayos X, absorción atómica, UV-vis con reflectancia difusa y espectroscopía infrarroja con desorción de piridina. Los sólidos sintetizados presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas específicas. El análisis por UV-vis mostró que el método de síntesis y la cantidad del heteroátomo presente en el sólido final influyen la naturaleza de las especies metálicas desarrolladas en los materiales finales. Mediante análisis de infrarrojo con piridina pudo determinarse la existencia de sitios ácidos de Lewis en todas las muestras. Los materiales fueron evaluados como catalizadores en la reacción de funcionalización de limoneno, empleando peróxido de hidrógeno como oxidante. Todos los sólidos fueron activos en la reacción bajo estudio, encontrándose que las especies aisladas V^{δ+} constituyen sitios activos importantes de reacción. Se observó también que la acidez de los catalizadores influye en la distribución de productos de reacción, favoreciéndose reacciones secundarias con el aumento del contenido de vanadio y el número de sitios ácidos.

Abstract

MCM-41 mesoporous materials modified with different vanadium contents were synthesized using the template-ion exchange method. They were characterized physicochemically employing X-ray diffraction, atomic absorption, UV-vis with diffuse reflectance and infrared spectroscopy with pyridine desorption. The synthesized solids presented good structural arrangement and high specific areas. UV-vis analysis showed that the synthesis method and the amount of heteroatom present in the final solid influences the nature of the metallic species developed in the final materials. By pyridine infrared analysis it was possible to determine the existence of Lewis acid sites in all samples. The materials were evaluated as catalysts in the limonene functionalization reaction with hydrogen peroxide as oxidant. All solids were active in the reaction under study, and the isolated species V^{δ+} were found to be important active reaction sites. It was also observed that the catalysts acidity influences the distribution of reaction products, being secondary reactions favored by the increase in vanadium content and the number of acid sites.

Introducción

Ciertas características distintivas de los materiales mesoporosos los han convertido en objeto de estudio para numerosas aplicaciones [1]. Tamices moleculares tipo MCM-41 son extensivamente investigados con fines catalíticos, dado que su tamaño de poro permite reducir problemas difusionales de moléculas voluminosas en fase líquida [2]. Es necesario tener en cuenta, sin embargo, que según el propósito con el cual el tamiz mesoporoso vaya a emplearse, resulta necesario recurrir a modificaciones de diseño específicas. En el caso de la catálisis, el soporte MCM-41 debe ser funcionalizado mediante la inclusión de heteroátomos (Fe, Cu, Al, V, etc.). Múltiples metodologías han sido desarrolladas para este fin, entre ellas el método de intercambio ion-agente plantilla (TIE) representa una técnica sencilla y rápida que permite modificar un soporte evitando la obstrucción significativa de los poros y una distorsión considerable de la estructura mesoporosa [3]. El interés particular en emplear vanadio como heteroátomo resulta de la disponibilidad de sus múltiples estados de oxidación estables, cercanos en energía, los cuales pueden convertirse fácilmente haciendo de este metal un candidato ideal para la generación de sitios activos [4]. El limoneno es un monoterpene de baja toxicidad que se produce de forma natural como subproducto en la elaboración de cítricos. Esto lo transforma en una materia prima renovable que puede emplearse como alternativa sostenible para producir compuestos de valor agregado. Estos últimos son utilizados luego en la síntesis de químicos finos que sirven para producir industrialmente resinas, fragancias y otros productos [5]. El presente trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de materiales MCM-41 modificados con vanadio, y su aplicación en la reacción de oxidación en fase líquida de limoneno empleando H_2O_2 como oxidante. Se relaciona la distribución relativa de las especies metálicas encontradas en los sólidos y la acidez de los mismos, con su actividad catalítica en el proceso de oxidación.

Experimental

Síntesis de los materiales

La matriz silícea pura (MCM-41) fue sintetizada siguiendo el procedimiento descrito en [6]. Los sólidos modificados con vanadio se prepararon empleando el método de intercambio ion-agente plantilla (TIE), utilizando $VO(SO_4) \cdot H_2O$ (Aldrich, 99,99%) como fuente de vanadio, en distintas relaciones con la matriz sin desorber [6]. Los materiales finales se denominaron V-TIE(x), donde “x” representa el % p/p teórico de vanadio en el gel de síntesis.

Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un equipo PANalytical X-Pert Pro con lámpara de Cu. Los estudios UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis RD) fueron realizados en aire empleando un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integrada. El contenido total de vanadio en los sólidos fue determinado por absorción atómica (AA) en un equipo Shimadzu AA7000. Los espectros FT-IR se recogieron en un espectrómetro Nicolet iS10 FTIR empleando piridina (Py) como molécula sonda.

Evaluación catalítica

Los sólidos sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de oxidación de limoneno en fase líquida a 70 °C durante 7 h. Se partió de una mezcla formada por acetonitrilo (AcN, Sintorgan 99,5%), limoneno (Lim, R(+)-Fluka 98%), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , Cicarelli 30% en agua) y el material V-TIE(x) en forma de polvo, colocada en un reactor batch de vidrio con un refrigerante a reflujo. El tamaño promedio de las partículas de catalizador empleado fue entre 2 y 3 μm , con aglomerados entre 10 y 30 μm , y la velocidad de agitación de la mezcla fue superior a 800 rpm, para evitar resistencia a la transferencia de masa interna y externa. Bajo condiciones estándar, las relaciones molares de partida fueron: $Lim/H_2O_2=4$ y $AcN/Lim=15$, y la concentración de catalizador

fue de 14,3 g/L. Para V-TIE(0,1%) la relación molar Lim/vanadio empleada en la pruebas catalíticas fue de 12259, mientras que para V-TIE(0,5%) fue 2583 y para V-TIE(1%) 603. Durante el transcurso de la reacción 6 muestras fueron tomadas a través de una boca lateral del reactor, filtradas en caliente y analizadas por CG en un cromatógrafo Agilent 7820, equipado con una columna HP-1 y un detector FID. La conversión de limoneno se expresó como el cociente entre los moles convertidos y los moles iniciales. La selectividad a productos se determinó como (moles de producto/moles de limoneno convertido) x 100. El consumo de H₂O₂ se monitoreó por iodometría y la conversión de oxidante se calculó empleando una relación análoga a la utilizada en el caso del sustrato. La eficiencia de H₂O₂ se determinó como el porcentaje de moles de oxidante convertidos sobre el total de productos oxidados. Por último, el turn over number del catalizador (TON) fue calculado de acuerdo a bibliografía como (moles de limoneno convertido/moles de metal en el catalizador) [7].

Resultados y discusión

En la **Figura 1A** se presentan los patrones de DRX a bajo ángulo del soporte y los materiales modificados con vanadio. En todos los casos se observa el patrón de difracción característico correspondiente a tamices moleculares mesoporosos de tipo MCM-41, el cual es evidenciado por la presencia tres picos de difracción correspondientes a los planos 1- (100), 2- (110) y 3- (200). Esto estaría dando cuenta de que los sólidos V-TIE(x) retienen el ordenamiento hexagonal a largo alcance de la matriz pura, incluso luego del proceso de funcionalización de la estructura por TIE. Es posible evidenciar además, que a medida que aumenta el contenido de vanadio en el sólido, la señal del plano (100) se desplaza hacia menores ángulos. Esto sería consistente con la incorporación del heteroátomo en la estructura [8]. La **Figura 1B** muestra los difractogramas a alto ángulo de las muestras. En ningún caso se observan picos que pudieran ser asignados a la presencia de alguna fase cristalina de vanadio. Esto indica que las fases metálicas presentes son muy pequeñas como para ser detectadas por la técnica (nanoclusters y nanopartículas pequeñas), o que las fases son estructuralmente amorfas.

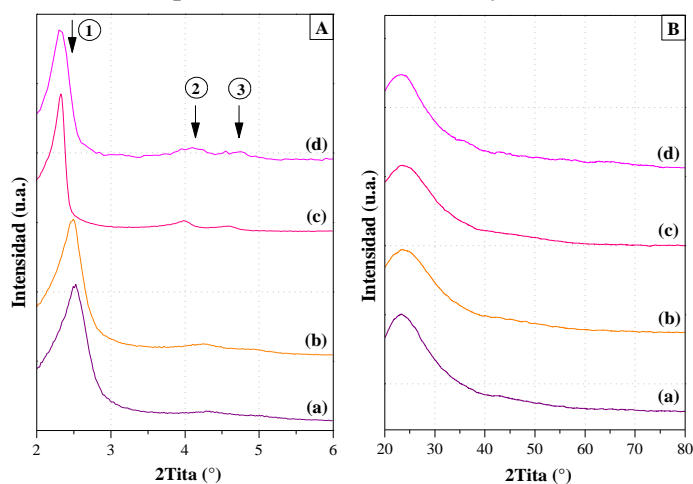


Figura 1. Patrones de DRX, (A) Bajo ángulo y (B) Alto ángulo de: (a) MCM-41, (b) V-TIE(0,1%), (c) V-TIE(0,5%), (d) V-TIE(1%).

En la **Tabla 1** se presentan las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados. Las elevadas áreas específicas obtenidas para los materiales V-TIE(x) son típicas de muestras mesoporosas. Las mismas se corresponden con la regularidad estructural de los sólidos, observada por rayos X a bajo ángulo, y con una elevada distribución de las especies metálicas depositadas en la superficie del soporte. El aumento del parámetro de celda con el contenido de vanadio es consistente con la incorporación del metal en la red silíceo, lo cual se corresponde también con las observaciones realizadas por XRD a bajo ángulo.

En la **Figura 2** se presentan los espectros UV-vis de la matriz pura y las muestras V-TIE(x). Todos los materiales modificados con vanadio presentan una amplia zona de absorción, la cual define un perfil en el que pueden identificarse tres bandas centradas a ~250, 290 y 320 nm. La primera y la segunda de ellas, pueden ser asignadas a iones V^{δ+} aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red, ubicados en las paredes de los poros del soporte y en la superficie de los mismos, respectivamente [9].

Tabla 1: Características estructurales, composición química y actividad catalítica de los sólidos sintetizados.

Material	V (%p/p) ^a	S _{BET} (m ² /g) ^b	a ₀ (nm) ^c	X _{Lim} (% mol) ^d	X _{H₂O₂} (% mol) ^e	Eficiencia H ₂ O ₂ ^f
MCM-41	-	1190	4,08	< 1,00	-	-
V-TIE(0,1%)	0,03	1170	4,10	12,40	83,71	14,81
V-TIE(0,5%)	0,14	1145	4,40	12,94	83,96	15,41
V-TIE(1%)	0,60	1150	4,44	13,51	90,57	14,92

Condiciones de reacción: estándar. ^aContenido total de vanadio en el sólido final determinado por AA, ^bÁrea específica determinada por el método de Brauner-Emmett-Teller, ^cParámetro de celda unidad, $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$, ^{d,f}CV < 7%, ^eCV < 5%, donde CV = (S/ \bar{X}).100%.

La banda centrada a 320 nm se encuentra relacionada a especies de vanadio con mayor grado de coordinación, como por ejemplo nanoclusters oligonucleares. Estas especies pueden incrementar su tamaño al aumentar el contenido de V, lo cual daría lugar a nuevas bandas en los espectros UV-vis de los materiales. Dado que en las muestras analizadas no se logran distinguir zonas de absorción superiores a 320 nm, es posible inferir que las mismas no presentan nanocristales de óxido de vanadio con simetría octaédrica. Esto se relaciona con lo observado por DRX a alto ángulo y es otra evidencia de la elevada dispersión de las especies metálicas obtenidas por el método de síntesis aplicado. Es posible notar sin embargo, que a medida que el contenido de vanadio se incrementa, la banda a 320 nm es más pronunciada. Este hecho resulta de un aumento en la proporción de nanoclusters, consecuencia de un proceso de oligomerización que da lugar a la aglomeración de especies metálicas en la superficie del soporte.

En la **Figura 3** se muestran los resultados del análisis de espectroscopía infrarroja de la matriz y las muestras V-TIE(x), luego de la desorción de piridina a 50°C, 100°C y 200°C. En todos los casos pueden observarse las bandas características correspondientes a piridina enlazada a hidrógeno (H-Py) a 1597 y 1446 cm⁻¹, las cuales se superponen para los materiales V-TIE(x), con señales de piridina coordinada a sitios ácidos de Lewis (L-Py) [10].

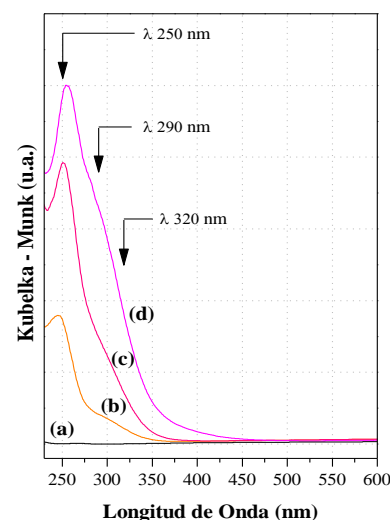


Figura 2. Espectros UV-vis de: (a) MCM-41, (b) V-TIE(0,1%), (c) V-TIE(0,5%), (d) V-TIE(1%).

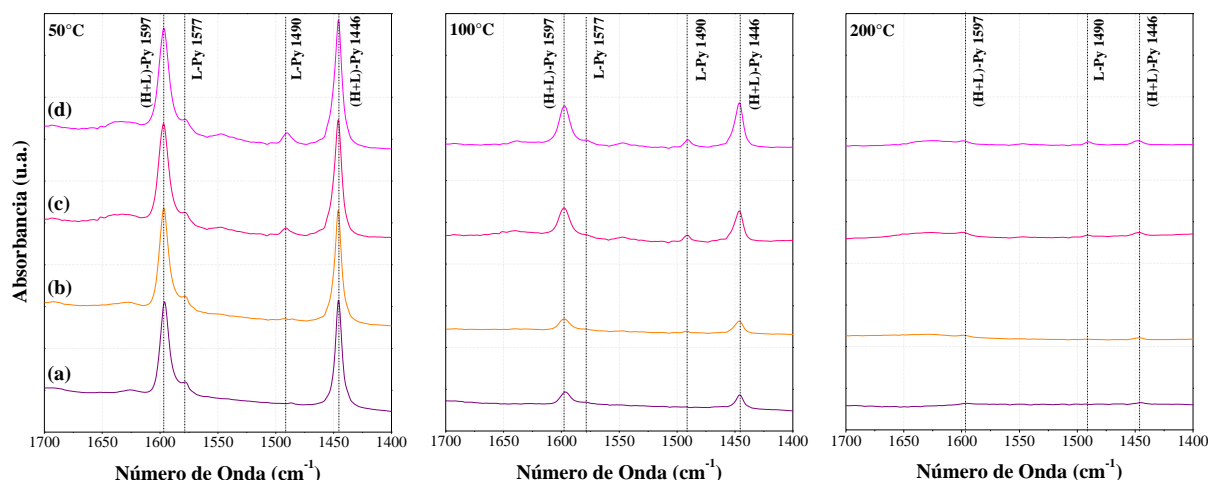


Figura 3. Espectros Py-IR de: (a) MCM-41, (b) V-TIE(0,1%), (c) V-TIE(0,5%), (d) V-TIE(1%).

Los sólidos V-TIE(x) exhiben además dos señales débiles a 1490 y 1577 cm^{-1} , las cuales son asociadas a la coordinación de piridina con sitios ácidos Lewis [11]. Por otro lado, dado que la señal a 1632 cm^{-1} (indicativa de piridina enlazada a sitios ácidos de Bronsted) no se encuentra definida con claridad, se considera que los materiales modificados con vanadio presentan principalmente acidez de Lewis. El número de sitios Lewis sería predominante con respecto a los sitios Bronsted, en caso de que estos últimos estuviesen presentes. La disminución de la intensidad de todas las señales, luego de la desorción a 200°C, da cuenta de una cierta debilidad de los sitios ácidos presentes en los materiales modificados con vanadio. Finalmente, la intensidad de las señales para las muestras V-TIE(0,5%) y V-TIE(1%) es ligeramente superior, lo cual indicaría una mayor proporción de sitios ácidos con respecto a la muestra de menor contenido.

Todos los sólidos sintetizados fueron evaluados en la reacción de funcionalización de limoneno en presencia de H_2O_2 como oxidante. La **Tabla 1** muestra la conversión de sustrato, además de la conversión y eficiencia de oxidante, luego de 7 h de reacción para cada catalizador. Se llevaron a cabo como referencia experimentos empleando el soporte MCM-41 sin V, obteniendo como resultado una conversión de limoneno inferior al 1% en mol. Esto implica que la modificación de la matriz silíceá pura es esencial para el desarrollo de la reacción. Todos los materiales presentaron actividad en la oxidación de limoneno, incrementándose levemente tanto la conversión de sustrato como la del oxidante con el aumento de la carga de vanadio en el sólido. Como fue observado por UV-vis-RD, la mayor proporción de nanoclusters en las muestras V-TIE(0,5%) y V-TIE(1%) podría generar el bloqueo de algunas de las especies aisladas observadas para los tres materiales evaluados con diferente contenido metálico. Esto indicaría además que los sitios activos para la reacción estarían conformados principalmente por las especies de vanadio δ^+ detectadas por reflectancia difusa. Por otro lado, las bajas eficiencias de peróxido obtenidas podrían estar relacionadas a una conversión ineficiente de oxidante por descomposición, la cual se encuentra normalmente promovida por las mismas especies oligonucleares depositadas en la superficie del soporte [12].

La **Figura 4** muestra la evolución del turn over number (TON) con respecto al tiempo para los diferentes sólidos. Los valores de TON más altos evidenciados para el material con menor contenido de vanadio son indicativos de la buena dispersión de los sitios activos para esta muestra, lo cual se encuentra en concordancia con lo observado mediante caracterización. Este resultado indicaría que al aumentar el contenido de V parte del metal no es accesible a los reactivos, posiblemente debido a un mayor grado de polimerización de las especies detectado por UV-Vis-RD.

La epoxidación y la oxidación alílica son procesos competitivos en la oxidación de olefinas, y a menudo ambos ocurren simultáneamente. El **Esquema 1** resume los productos obtenidos en la oxidación de limoneno con H_2O_2 empleando los materiales V-TIE(x) como catalizadores de reacción. Como resultado de la epoxidación (1) se producen óxido (A-B), diepóxido (C) y glicol (D) de limoneno, mientras que por oxidación alílica (2) se generan hidroperóxido de limoneno (E), carveol (F), carvona (G) y perilaldehído (H). La selectividad a productos de epoxidación y oxidación alílica

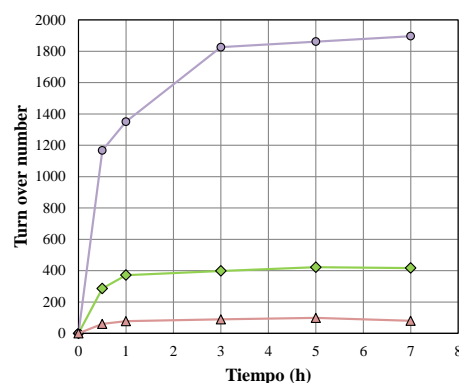


Figura 4. TON vs. Tiempo de reacción: (●) V-TIE(0,1%), (◆) V-TIE(0,5%), (▲) V-TIE(1%). Condiciones de reacción: estándar.

y dar lugar a las actividades similares

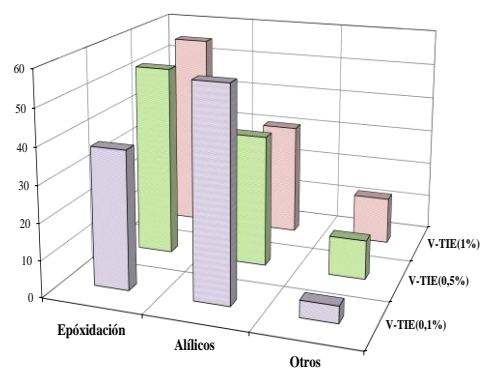
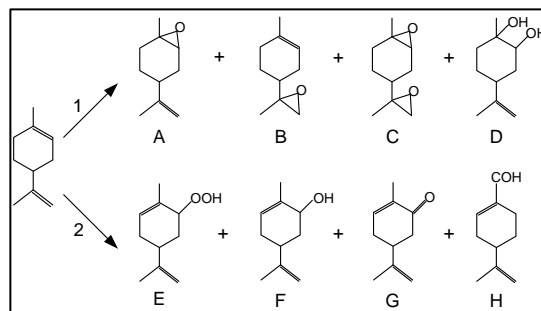


Figura 5. Selectividad a productos de oxidación. Condiciones de reacción:



para todos los catalizadores luego de 7 h de reacción se muestra en la **Figura 5**. Como es posible observar, a medida que se incrementa el contenido de vanadio en el catalizador, aumenta la selectividad hacia productos de epoxidación. Este hecho se encuentra relacionado principalmente a la mayor producción de glicol, el cual se genera a partir del epóxido por hidrólisis y apertura del anillo oxirano. Esta reacción se encuentra favorecida por los sitios ácidos presentes en el material [13], cuyo número incrementa con el contenido de vanadio, tal como fue observado mediante los estudios de IR-Py. Al mismo tiempo, la selectividad a productos alílicos disminuye por la menor generación de perilaldehído e hidroperóxido de limoneno, los cuales podrían estar participando en la formación de aductos para dar lugar a productos de elevado peso molecular clasificados como “otros”. Los resultados experimentales muestran que la selectividad hacia este tipo de productos aumentaría con el contenido de vanadio en el material. Finalmente, es importante aclarar que el lixiviado del metal para los sólidos V-TIE(x) bajo condiciones de reacción estándar, se encuentra actualmente bajo estudio.



Esquema 1. Productos de la oxidación de limoneno. Condiciones de reacción: estándar.

Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente nanomateriales MCM-41 modificados con vanadio por el método TIE. Todos los sólidos presentaron buen ordenamiento estructural y elevadas áreas específicas. Se encontró que el método de síntesis y el contenido de V favorecen el desarrollo iones $V^{\delta+}$ aislados y nanoclusters de bajo número de coordinación finamente dispersos en la superficie del soporte. Lograron identificarse en los sólidos sitios ácidos de Lewis, los cuales le confieren una acidez moderada al catalizador final. La evaluación de los materiales en la reacción de oxidación de limoneno con H_2O_2 resulta en la obtención de compuestos con valor agregado, como por ejemplo óxido de limoneno, carveol y carveolona. A pesar de detectarse la conversión ineficiente de oxidante durante las reacciones, se obtuvieron valores de TON que resultan prometedores, especialmente en el caso del material con menor contenido de V. Finalmente, se encontró que el número de sitios ácidos en los materiales aumentan con la carga de V y favorecen reacciones secundarias.

Referencias

- [1] M. Laghaei, M. Sadeghi, B. Ghalei, M. Dinari; Prog. Org. Coat. 90 (2016) 163–170.
- [2] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao; Adv. Mater. 29 (2017) 1701139-1701160.
- [3] A. Kowalczyk, A. Borcuch, M. Michalik, M. Rutkowska, B. Gil, Z. Sojka, P. Indyka, L. Chmielarz; Micropor. Mesopor. Mat. 240 (2017) 9-21.
- [4] Z. Strassberger, E.V. Ramos, R. Jorna, S. Tanase, G. Rothenberg; Dalton Trans. 42 (2013) 5546-5553.
- [5] C.P. Tavera-Ruiz, P. Gauthier-Maradei, M. Capron, C. Pirez, O. Gardoll, B. Katryniok, F. Dumeignil; Catal. Lett. 149 (2019) 328–337.
- [6] V. Vaschetti, A. Cánepa, D. Barrera, K. Sapag, G. Eimer, S. Casuscelli; J. Mol. Catal. A:Chem (2018) in press.
- [7] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles of Heterogeneous Catalysis, VCH, New York, 1997.
- [8] G. Eimer, S. Casuscelli, C. Chanquía, V. Elías, M. Crivello, E. Herrero; Catal. Today 133 (2008) 639–646.
- [9] C. Chanquía, A. Cánepa, E. Rodríguez, S. Casuscelli, G. Eimer, Mater. Chem. Phys., 175 (2016) 172-179.
- [10] B. Chakraborty, B. Viswanathan; Catal. Today 49 (1999) 253-260.
- [11] M. Selvaraj, T. Lee; Micropor. Mesopor. Mater. 85 (2005) 59-74.
- [12] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, J. Mol. Catal. A, 404 (2015) 65.
- [13] Y.W. Suh, N.K. Kim, W.S. Ahn, H.K. Rhee, Mol. Catal. A: Chem. 198 (2003)309–316.