

## EFFECTO DEL CATION-A EN TITANATOS ALCALINOS-TERREOS Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE OXIDACION

C. Leal Marchena, L. Lericci, E. Diguilio, E. Galarza y L. B. Pierella

<sup>(1)</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)- UTN- CONICET, Maestro López esq. Av. Cruz Roja Argentina, (5016), Córdoba, Argentina.  
E-mail: cleal@frc.utn.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

La principal aplicación de los titanatos alcalinos térreos con estructura perovskita,  $ATiO_3$  (A= Ca, Sr, Ba) es como catalizadores efectivos en reacciones de fotooxidación debido a la estabilización de los diferentes estados de oxidación del catión B, lo que permite la absorción de radiación visible (Alammar et al. 2015).

Se ha reportado que en reacciones de oxidación los titanatos presentaron buenos resultados como catalizadores adjudicado a las vacancias de oxígeno y la formación de defectos estructurales (Yang et al. 2016).

Los benzotiazoles son compuestos organosulfurados con una gran variedad de aplicaciones en agricultura e industria farmacéutica, como inhibidores de corrosión en detergentes y fluidos anticongelantes (Herrera Cano et al. 2015, Ji et al. 2015). Su principal aplicación industrial es como antioxidantes agregados durante la manufactura de caucho (Haroune et al. 2005).

Los compuestos organosulfurados pueden oxidarse a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas controlando la selectividad mediante la temperatura y la cantidad de agente oxidante empleado. En los últimos años, la oxidación selectiva de estos compuestos hacia las correspondientes sulfonas ha recibido una creciente atención como proceso de aplicación industrial para la generación de intermediarios de industria farmacéutica y biológica (Stingl y Tsogoeva 2010).

En este trabajo evaluamos el efecto de la naturaleza del catión A en titanatos alcalinos-térreos ( $ATiO_3$ ; A= Ca, Sr, Ba) en la oxidación catalítica de 2-metilbenzotiazol.

### MÉTODOS

Los titanatos,  $ATiO_3$  (A= Ca, Sr, Ba) fueron preparados a partir del precursor tetraetiltitanato y los correspondientes nitratos de los metales alcalinos térreos, con citrato de amonio ( $(NH_4)_2C_6H_5O_7$ ) como agente complejante. 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  $120^\circ C$  y se calcina a  $600^\circ C$  durante 9h.

Los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (XRD) utilizando un difractómetro D4 Endeavor Bruker AXX y se determinó

la cantidad de oxígeno desorbido empleando equipo Micromeritics TPR/TPD 2900.

La oxidación catalítica de 2-metilbenzotiazol (2-MTBT, 97%, Aldrich) con  $H_2O_2$  (30%, Cicarelli) se llevó a cabo en un reactor de vidrio pirex sumergido en un baño termostático equipado con un condensador a reflujo y con agitación magnética vigorosa. Se empleó como solvente acetonitrilo (99,5% Cicarelli) y una temperatura de  $60^\circ C$ . Los productos orgánicos fueron extraídos del reactor luego de 1h de reacción, 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).

### RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los patrones de Difracción de Rayos X (XRD) de los titanatos alcalinos térreos. Para el  $CaTiO_3$  se observan los picos de difracción característicos de la estructura perovskita ortorrómbica (JCPDS 42-0423). Se observa además, un pico a  $2\theta = 29.45^\circ$ , junto con otros de menor intensidad los cuales se atribuyen a  $CaCO_3$  junto con otras fases segregadas (Li et al. 2016). Para el  $SrTiO_3$  (JCPDS 35-0734) se detectó una estructura perovskita cúbica altamente simétrica con presencia de carbonatos cristalinos como fases segregadas.

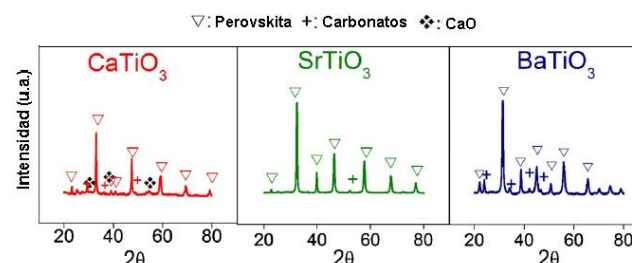


Fig. 1. Patrones de XRD de  $ATiO_3$  (A= Ca, Sr, Ba).

El patrón de XRD de  $BaTiO_3$  indica una estructura perovskita tetragonal (JCPDS 83-1880) con presencia de carbonatos como fases segregadas. La ausencia de separación de la señal a  $2\theta = 45^\circ$  para el  $BaTiO_3$  confirma

la ausencia de la fase cúbica (Wu et al. 2008). 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 (Monakhova et al. 2012).

Puede observarse el incremento de la cristalinidad y 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 y se van influenciados por su cristalinidad.

**Tabla 1.** Cantidad de oxígeno desorbido de los titanatos.

Catalizador	O <sub>2</sub> -DPT (mmolO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )
CaTiO <sub>3</sub>	2,08
SrTiO <sub>3</sub>	2,18
BaTiO <sub>3</sub>	3,35

Para los óxidos tipo perovskita, el oxígeno desorbido puede relacionarse con propiedades redox (Yang y Hung 2002). La cantidad total de O<sub>2</sub> desorbido (Tabla 1) siguen el orden BaTiO<sub>3</sub> > SrTiO<sub>3</sub> > CaTiO<sub>3</sub>, el mismo orden que el los radios iónicos Ba<sup>2+</sup>(0,143nm) > Sr<sup>2+</sup>(0,127nm) > Ca<sup>2+</sup>(0,106nm), indicando una dependencia de la naturaleza del sitio A.

Los materiales se evaluaron en la oxidación selectiva de 2-MTBT. Se analizó el efecto de la naturaleza del catión-A de los titanatos, observándose un incremento en la conversión final con el incremento del número atómico del catión A: CaTiO<sub>3</sub> (75%) < SrTiO<sub>3</sub> (76%) < BaTiO<sub>3</sub> (87%). En todos los casos la selectividad hacia la correspondiente sulfona resultó mayor al 95mol%, detectándose como único sub-producto, sulfóxido.

La correlación de la actividad catalítica con el número atómico podría atribuirse a la cantidad de oxígeno desorbido, la estabilidad de las fases segregadas y la cristalinidad de los materiales. 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 (Ivanov et al. 2011).

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron titanatos alcalinos térreos evaluando el efecto del catión A (Ca, Sr, Ba) y se emplearon como catalizadores selectivos en la oxidación de 2-metilbenzotiazol. Los materiales presentaron las estructuras perovskitas cristalinas características de acuerdo al catión. Se detectó además, la presencia de carbonatos como especies segregadas, determinado por XRD y valores de desorción de oxígeno relacionados con el valor del radio iónico del catión A.

Se observó un incremento en la pureza de la estructura perovskita y un aumento en la cantidad de oxígeno desorbido, reflejado en un aumento en la conversión final en relación al número atómico (CaTiO<sub>3</sub> < SrTiO<sub>3</sub> < BaTiO<sub>3</sub>). La selectividad obtenida hacia la correspondiente sulfona resultó superior al 95%, obteniéndose como sub-producto, sulfóxido.

## REFERENCIAS

- Alammar T., Hamm I., Wark M. and Mudring A.-V., "Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications", *Appl. Catal. B*, **178**, 20–28 (2015).
- Haroune N., Besse P., Combourieu B., Sancelme M., De Wever H. and Delort A.M. in *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), Springer, Alemania (2005).
- Herrera Cano N., Ballari M.S., López A.G. and Santiago A.N., "New Synthesis and Biological Evaluation of Benzothiazole Derivates as Antifungal Agents", *J. Agric. Food Chem*, **63**, 3681-3686 (2015).
- Ivanov D. V., Pinaeva L. G., Sadovskaya E. M. and Isupova L. A., "Influence of the mobility of oxygen on the reactivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites in methane oxidation", *Kinet. Catal.*, **52**, 401–408 (2011).
- Ji Z., Zhou F. and Wei S., "Synthesis and herbicidal activities of benzothiazole N,O-acetals", *Bioorg. Med. Chem. Lett*, **25**, 4065-4068 (2015).
- Li X., Xu X., Zhou Q., Qi T., Liu G., Peng Z., Cui Y. and Li J., "Thermodynamic and XRD analysis of reaction behaviors of gangue minerals in roasting mixture of scheelite and calcium carbonate for Ca<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> preparation", *Int. Refract. Metals HardMater.*, **60**, 82–91(2016).
- Monakhova Y., Agulhon P., Quignard F., Tanchoux N. and Tichit D.; "New mixed lanthanum- and alkaline-earth cation-containing basic catalysts obtained by an alginate route", *Catal. Today*, **189**, 28-34 (2012).
- Stingl K.A.S. and Tsogoeva B.; "Recent advances in sulfoxidation reactions: a metal-free approach", *Tetrahedron: Asymmetry*, **21**, 1055-1062 (2010).
- Wu S.Y., Chen X.M. and Liu X.Q., "Hydrothermal derived barium niobate ultra-fine powders and nanowires", *J. Alloys Compd.*, **453**, 463-469 (2008).
- Yang K., Zhang Y., Y. Li, Huang P., Chen X., Dai W. and Fu X., "Insight into the function of alkaline earth metal oxides as electron promoters for Au/TiO<sub>2</sub> catalysts used in CO oxidation", *Appl. Catal. B*, **183**, 206–215 (2016).
- Yang W.-D. and Hung K.-M., "Optimization of the experimental conditions for the preparation of a thin strontium titanate film by hydrothermal process", *J. Mater. Sci.*, **37**, 1337–1342 (2002).