
Efecto de la sustitución parcial en óxidos mixtos con estructura tipo perovskita aplicados en oxidación selectiva de metilfenil sulfuro

Leal Marchena, Candelaria^{1,*}, Laura C. Lerici¹, Pecchi, Gina A.², Pierella, Liliana B.¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional – CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina.

²Departamento de Físico-Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

*cleal@frc.utm.edu.ar

Palabras Claves: oxidación selectiva, perovskita, sulfuro.

Resumen

Se estudió la sustitución parcial del catión B en óxidos mixtos con estructura tipo perovskita. Puntualmente en tantalatos de potasio, la sustitución parcial de tantalio por titanio, y se evaluaron en la oxidación selectiva de metilfenil sulfuro. La reacción se realizó en un reactor tipo batch sumergido en un baño termostatzado empleando acetonitrilo como solvente y peróxido de hidrógeno como agente oxidante a los fines de obtener el correspondiente sulfóxido.

La conversión obtenida aumentó con la sustitución del tantalio, relacionado con la ligera pérdida de la cristalinidad de la estructura tipo perovskita. Cuando se incrementó la sustitución del titanio reemplazado, la cristalinidad disminuyó dado que la temperatura a la que se calcinaron las muestras no permitió obtener la estructura cristalina de perovskita, resultando en un material amorfo. La sustitución del catión B en la estructura perovskita generó cambios fisicoquímicos que mejoraron las propiedades de oxidación de estos catalizadores.

Abstract

We studied the partial substitution of cation B in mixed oxides with perovskite-like structure. Specifically, in potassium tantalates, the partial replacement of tantalum by titanium and they were evaluated in the selective oxidation of methylphenyl sulfide. The reaction was carried out in a batch reactor submerged in a thermostated bath using acetonitrile as a solvent and hydrogen peroxide as the oxidizing agent, in order to obtain the corresponding sulfoxide.

The conversion obtained increased with the substitution of tantalum, related to the slight loss of the crystallinity of the perovskite structure. When the substitution of the replaced titanium was increased, the crystallinity decreased since the calcination temperature did not allow obtaining the crystalline structure of perovskite, resulting in an amorphous material. The replacement of cation B in the perovskite structure generated physicochemical changes that improve the oxidation properties of these catalysts.

Introducción

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskitas presentan la fórmula ABO_3 , donde A generalmente es un metal alcalino o alcalino térreo y B, un metal de transición. Se ha reportado el uso de estos materiales como catalizadores en reacciones de oxidación de alcanos livianos [1], de hollín [2], de sulfuros [3] y como fotocatalizadores de colorantes [4], presentando resultados prometedores gracias a la movilidad de oxígeno estructural de la red. Presentan además ventajas como rapidez en la síntesis y bajo costo de los precursores.

Otra de las ventajas de la estructura de las perovskitas es la posibilidad de modificar sus propiedades catalíticas mediante una sustitución parcial del catión B por otros cationes con estado de oxidación similar o diferente. Con una elección adecuada de los cationes B, las propiedades fisicoquímicas se pueden modificar y generarse vacancias de oxígeno, que juegan un papel importante en las reacciones de óxido-reducción [5]. Además, se ha reportado que mejora la estabilidad térmica, la resistencia a la sinterización y la estabilidad estructural [6].

Los sulfóxidos, sulfonas y otros compuestos orgánicos de azufre son importantes intermediarios de síntesis en química orgánica y son valiosos en la preparación de materiales biológicos, médicos y farmacéuticos [7, 8]. Una gran cantidad de métodos alternativos han sido desarrollados para preparar sulfóxidos y sulfonas a partir de sulfuros empleando diversos agentes oxidantes [9-11], aunque en la mayoría de ellos se generan contaminantes ya que los reactivos involucrados son ácidos corrosivos, sustancias peligrosas y/o tóxicas. Como alternativa, se han desarrollado procedimientos catalíticos que emplean peróxido de hidrógeno como oxidante; su uso presenta ventajas frente a otros dado que es de bajo costo, posee seguridad en el almacenamiento y operación, es reconocido su carácter ecológico puesto que genera sólo agua como sub-producto. Estas ventajas evidentes han fomentado el desarrollo de procedimientos para la oxidación de sulfuros con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, la oxidación de sulfuros con peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizadores es lenta especialmente en condiciones suaves de reacción, es por ello que varios compuestos de metales de transición [12], titanosilicatos [13], heteropoliácidos [14], entre otros se han utilizado como catalizadores.

La Catálisis Heterogénea ofrece infinitas posibilidades para la producción sustentable. La sustitución de catalizadores peligrosos ambientalmente en los procesos industriales ya existentes, es una tendencia que va ganando terreno en ámbitos de investigación, por ejemplo la relacionada con el uso de catalizadores sólidos como alternativa a los procesos homogéneos, es una de las tendencias innovadoras, permitiendo además, recuperar y reutilizar el catalizador.

En el presente trabajo se presentan los resultados de oxidación de metilfenil sulfuro mediante el empleo del óxido mixto, tantalato de potasio sustituyendo al catión B parcialmente con titanio.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los materiales catalíticos $KTa_xTi_{1-x}O_3$ ($x=1, 0.8, 0.6, 0.5$) se prepararon mediante el método citrato mezclando una solución acuosa de acetato de potasio con una cantidad estequiométrica de $TaCl_5$ previamente disuelta en H_2O_2 . Se añadió ácido cítrico bajo agitación constante. Para los tantalatos de potasio sustituidos, se añadió $Ti(OC_4H_9)_4$ en la cantidad correspondiente a la sustitución. La solución se calentó a $80^\circ C$ durante 4 horas y luego se secó en horno estático con vacío a la misma temperatura. Finalmente, los sólidos resultantes se calcinaron a $600^\circ C$ durante 10 h.

Caracterización

Los materiales fueron caracterizados a través de diversas técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) utilizando un difractómetro Rigaku empleando radiación $CuK\alpha$ de longitud de onda 0.15418 \AA . Los

datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 10-70^\circ$ y velocidad de 2° por min. Las fases se identificaron comparando los patrones de difracción con los archivos de difracción de referencia EVA. Área superficial específica (S_{BET}), empleando un equipo TriStar II 3020; previamente a las mediciones las muestras fueron desgasificadas a 300°C por 2h. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro JASCO V650 UV-Vis con cámara de reflectancia difusa con esfera integrado de 50mm de diámetro. Los espectros se registraron en el rango 200-800nm de longitud de onda.

Evaluación catalítica

La oxidación catalítica de metilfenil sulfuro (MPS, Sigma-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 termostatizado equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa. Se empleó como solvente acetonitrilo (99.5%, Cicarelli), a temperatura ambiente. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. 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).

Resultados y discusión

El patrón de XRD (Figura 1) indica una estructura cúbica para KTaO_3 (JCPDS 35-1036) con la presencia de $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ (JCPDS 35-1464). Los picos pequeños en $2\theta = 28^\circ, 32^\circ$ y 37.5° están asociados a K_2CO_3 (JCPDS 42-1467) [15] presentes como fases segregadas.

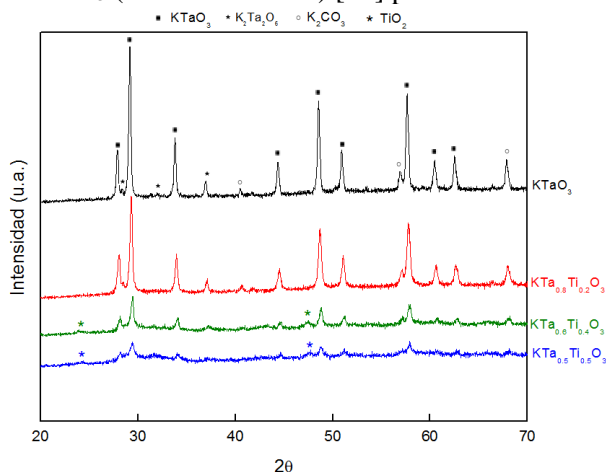


Figura 1. Patrones de XRD.

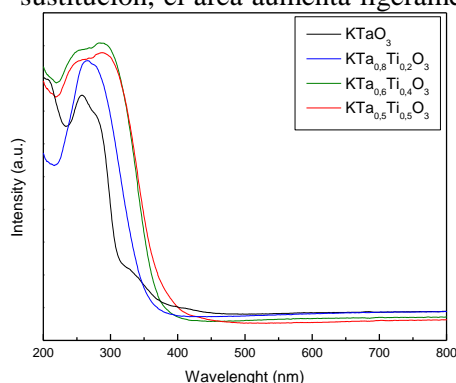
Adicionalmente, puede observarse que los ángulos de difracción se desplazan ligeramente hacia ángulos de difracción mayores, en comparación con KTaO_3 , indicativo de la contracción de la red. Teniendo en cuenta que el radio iónico de Ta^{5+} (0.64 \AA) es mayor que el Ti^{4+} (0.60 \AA), la contracción de la red puede asignarse a la sustitución de los cationes en la estructura, en concordancia con lo reportado en bibliografía [17].

Mientras aumenta la sustitución de tantalio, los picos característicos de KTaO_3 se ensanchan y disminuyen la intensidad, indicativo de disminución de la cristalinidad de las muestras. Al reemplazar Ta con Ti ($x=0.8$), la estructura perovskita cúbica se mantiene. Para mayores sustituciones de Ti ($x=0.6, 0.5$), no se detecta la formación de la estructura de perovskita, la cristalinidad disminuye considerablemente y se detectaron nuevos picos a $2\theta = 25.4, 31.8$ y 48.5° , asignados a la fase anatasa del TiO_2 (JCPDF 75-1582). Para ambas muestras, no se detectaron los picos de difracción de la fase rutilo del TiO_2 (JCPDF 21-1276) ($2\theta = 27.3^\circ$ y 36.0°) [16].

Tabla 1. Área superficial específica de $\text{KTa}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x= 0.0, 0.8, 0.6, 0.5$).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)
KTaO_3	9.8626
$\text{KTa}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	9.4052
$\text{KTa}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$	10.3089
$\text{KTa}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	10.2652

Los valores de área superficial específica (S_{BET}) obtenidos (Tabla 1) resultaron inferiores a $15 \text{ m}^2/\text{g}$; estos resultados son similares a los informados para este tipo de estructuras [18], y resultaron incluso mayores a los reportados para las perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [19]. Los valores de área superficial más bajos son resultados de una estructura más ordenada y cristalina; cuando se incrementan los valores de sustitución, el área aumenta ligeramente, atribuido a una disminución de cristalinidad y no formación de la estructura perovskita, corroborado por XRD.


Figura 2. Espectros DRS-UV-Vis.

En la Figura 2 se presentan los espectros de DRS-UV-Vis de los catalizadores. La banda entre 250-280nm atribuida al enlace Ta-O-Ta está presente en todas las muestras. A medida que aumenta la sustitución de Ta por Ti esta banda se ensancha debido a la superposición con la asignada a la transferencia de electrones del ligando-oxígeno a un orbital no ocupado de la estructura de Ti^{4+} [20]. Los espectros también se caracterizan por una banda intensa a 320nm, correspondiente a la transición de electrones de valencia 2p de oxígeno a la banda de conducción de los orbitales de Ti 3d [21].

Los materiales se evaluaron en la oxidación selectiva de MPS (Tabla 2). Cuando se llevó a cabo una reacción en ausencia de catalizador prácticamente no se obtuvo conversión ($\sim 7\%$ mol) luego de 4 h de reacción y sin selectividad hacia el sulfóxido. En las reacciones de evaluación de los catalizadores, la conversión final aumentó significativamente y la selectividad de sulfóxido resultó mayor al 50% mol en todos los casos.

Tabla 2. Conversión y selectividad de $\text{KTa}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x= 1, 0.8, 0.6, 0.5$) en la oxidación de MPS.

Catalizador	Conversión (mol%)	Selectividad (mol%)	
		Metil fenil sulfóxido	Metil fenil sulfona
KTaO_3	56.8	68.3	31.7
$\text{KTa}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	63.3	83.7	16.3
$\text{KTa}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$	48.5	65.2	34.8
$\text{KTa}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	47.2	53.6	46.4

Condiciones de reacción: MPS (2mmol), H_2O_2 (2.7mmol), Temperatura ambiente, cantidad de catalizador: 20mg.

Dado que casi no se observaron diferencias considerables en el área superficial entre las muestras KTaO_3 y $\text{KTa}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$, la diferencia de actividad catalítica y la selectividad podrían relacionarse con la estructura cristalina y la sustitución del catión B, asociada a la densidad electrónica de la superficie que permitiría la transferencia de electrones y facilitaría mayor movilidad del oxígeno de la red, fundamental en reacciones de oxidación. Adicionalmente, la sustitución del catión B genera una distorsión estructural en el octaedro BO_6 de las perovskitas que aumenta las vacancias de oxígeno favoreciendo la reacción de oxidación. Resultó interesante para las muestras $\text{KTa}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{KTa}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ la conversión final no aumentó en línea con la baja cristalinidad asociada a mayor movilidad del oxígeno de la red. Teniendo en cuenta se fue posible obtener la estructura perovskita, la actividad catalítica podría asignarse a la presencia de especies segregadas de titanio. La actividad catalítica de las perovskitas depende en gran

medida de la estructura y sus defectos, lo que beneficia las vacancias de oxígeno y la movilidad de oxígeno de la red.

Conclusiones

Los tantalatos de potasio parcialmente sustituidos se prepararon mediante el método de citrato, se caracterizaron y emplearon como catalizadores para la oxidación de metilfenil sulfuro, con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas del tantalato de potasio. Cuando se evaluó el catalizador no sustituido (KTaO_3), la conversión final resultó mayor al 56.8% mol. Al modificar el catión B, se logró una mejora de la conversión y selectividad, asignada a la ligera pérdida de cristalinidad que permite una mayor movilidad del oxígeno de la red, que es esencial en las reacciones de oxidación. Mientras aumenta el titanio reemplazado, la cristalinidad disminuye lo que aumentaría la conversión; sin embargo, esto no sucedió ya que la temperatura a la que se calcinaron las muestras no permitió obtener la estructura cristalina de perovskita, resultando en un material amorfo. La sustitución del catión B en la estructura perovskita genera cambios fisicoquímicos que mejoran las propiedades de oxidación de estos catalizadores.

Referencias

- [1] H. Watanabe, Y. Koyasu; *Appl. Catal. A: General* 194 –195 (2000) 479-485.
- [2] G. Pecchi, B. Cabrera, A. Buljan, E.J. Delgado, A.L. Gordon, R. Jimenez; *J. Alloys Comp.* 551 (2013) 255-261.
- [3] C. Leal Marchena, C. Saux, R. Dinamarca, G. Pecchi, L. Pierella; *RSC Advances* 6 (2016) 102015 – 102022.
- [4] G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang; *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 59-64.
- [5] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine; *J. Catal.* 242 (2006) 241–253
- [6] T. Cooper, J.R. Scheffe, M.E. Galvez, R. Jacot, G. Patzke, A. Steinfeld; *Energy Technol.* 3 (2015) 1130–1142.
- [7] E. Wojcyszynska, J. Wojcyszynski; *Chem. Rev.* 110 (2010) 4303-4356.
- [8] K.A. Stingl, B. Tsogoeva; *Tetrahedron: Asymmetry* 21 (2010) 1055-1074.
- [9] A.K. Akanksha; *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 7857-7860.
- [10] S. Malik, D. Saha, M.H. Mondal, P. Sar, A. Ghosh, K. Mahali, B. Saha; *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 207-216.
- [11] D. Habibi, M.A. Zolfigol, M. Safaiee, A. Shamsian, A. Ghorbani-Choghmarani; *Catal. Comm.* 10 (2009) 1257-1260.
- [12] S.M. Islam, A. Singha Roy, P. Mondal, K. Tuhina; *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 127-131.
- [13] Y. Kon, T. Yokoi, M. Yoshioka, Y. Uesaka, H. Kujira, K. Sato, T. Tatsumi; *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 4918-4921.
- [14] M. Rahimizadeh, G. Rajabzadeh, S. Khatami, H. Eshghi, A. Shiri; *J. Mol. Catal. A: Chemical* 323 (2010) 59-64.
- [15] J. Iranmanhboob, D. Hill, H. Toghiani; *Appl. Navegar. Sci.* 185 (2001) 72-78.
- [16] S. Durdu, S.L. Aktug, K. Kork, az, E. Yalcin, S. Aktas; *Surf. Coat. Tech.* 352 (2018) 600-608.
- [17] Y. Da, L. Zeng, C. Wang, T. Mao, R. Chen, C. Gong, G. Fan; *Catal. Today* 327 (2018) 73-80.
- [18] M.A. Peña, J.LG. Fierro; *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981-2017.
- [19] S. Nuvula, T.V. Sagar, D.K. Valluri, P.S. Sai Prasad; *Inter. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 4136-4142.
- [20] S. Gomez, C. Leal Marchena, L. Pizzio, L. Pierella; *J. Hazard. Mat.* 258–259 (2013) 19–26.
- [21] E. García-López, G. Marci, B. Megna, F. Parisi, L. Armelao, A. Trovarelli, M.Boaro, L. Palmisano, *J. Catal.* 321 (2015) 13–22.