



Ácido tungstofosfórico soportado sobre óxido de titanio como catalizador en la síntesis de 2-furoato de 2-fenoxietilo en condiciones libre de solvente

Angélica M. Escobar Caicedo*, Julián Rengifo Herrera, Luis R. Pizzio, Mirta N. Blanco, Gustavo P. Romanelli

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina. angelicaescobarc@gmail.com

Palabras Claves: Heteropoliácidos, óxido de titanio, esterificación

Resumen

Un heteropoliácido tipo Keggin se soportó sobre óxido de titanio mediante el método sol-gel, usando urea como agente formador de poros y ácido tungstofosfórico (TPA) como fase activa, con una carga final de 30% TPA (p/p). El mismo se calcinó a 500 °C durante 2 h. El material se caracterizó por diferentes métodos físicoquímicos, como espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^{31}P MAS NMR), espectroscopía Raman con transformada de Fourier (FT-Raman), espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT-FT-IR), determinación de acidez mediante titulación potenciométrica con n-butilamina, entre otras. Los resultados de caracterización mostraron evidencia de que el TPA mantiene en gran parte su estructura tipo Keggin y en menor cantidad aparecen especies diméricas y lacunares, hay una importante interacción entre el anión Keggin y la superficie del TiO_2 , y la acidez es muy fuerte. El catalizador se evaluó en la síntesis de 2-furoato de 2-fenoxietilo mediante esterificación de ácido 2-furoico con 2-fenoxietanol. Se varió la temperatura de reacción, la relación molar ácido-alcohol y la cantidad de catalizador, encontrando que las condiciones óptimas son: 125 °C, relación molar ácido-alcohol 1:2 y cantidad de catalizador 50 mg por mmol de ácido. Se sugiere que el mecanismo de reacción implica un intermediario protonado del ácido 2-furoico con el que reacciona el alcohol.

Abstract

A Keggin heteropolyacid was supported on titanium oxide through the sol-gel method by adding urea as pore-forming agent and tungstophosphoric acid (TPA) as active phase with a final concentration of 30% TPA (w/w), and finally annealing at 500 °C for 2h. The obtained material was characterized by multi-techniques, such as diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy (UV-Vis DRS), ^{31}P nuclear magnetic resonance (^{31}P MAS NMR), Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT-FT-IR), acidity estimation by potentiometric titration with n-butylamine, among others. Characterization results showed evidence about the most part of TPA is present as Keggin anion, and lacunar or dimeric species appear in minor amount, an important interaction between Keggin anion and TiO_2 surface exists, and the acidity is very strong. Catalyst was evaluated in the synthesis of 2-phenoxyetil-2-furoate by esterification of 2-furoic acid with 2-phenoxyethanol. The reaction temperature, the molar ratio of acid-alcohol and the catalyst amount were varied, finding that the optimal conditions are: 125 °C, acid-alcohol molar ratio 1:2, and catalyst quantity 50 mg per mmol of acid. It is suggested that the reaction mechanism involves a protonated intermediate of 2-furoic acid with which the alcohol reacts.

Introducción

Desde hace varios años se están estudiando catalizadores basados en heteropoliácidos debido a su gran fuerza ácida, sus ventajas ambientales, su versatilidad en diferentes reacciones químicas y su valor económico [1]. Dichos ácidos se pueden usar como catalizadores en forma homogénea o heterogénea, pero en este último estado presentan ventajas adicionales como fácil separación y reuso del catalizador y minimización de residuos, entre otras. En la búsqueda de materiales para soportar eficientemente a los heteropoliácidos, se han estudiado principalmente óxidos de metales como Ti, Zr o Si y, en menor medida, otros soportes como nanotubos de carbón [2]. En el caso de TiO_2 , éstos han sido usados principalmente en el desarrollo de fotocatalizadores para aplicaciones ambientales como destrucción de contaminantes e inactivación de patógenos en interfaces sólido-líquido y sólido-gas [3]. Por otro lado, recientes investigaciones [3-5] han demostrado que heteropoliácidos tipo Keggin como el ácido tungstofosfórico y tungstosilícico pueden mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , ya que pueden actuar como eficientes aceptores de electrones [6]. Sin embargo, la gran fuerza ácida tipo Brønsted que presentan, incluso superior a ácidos comunes como H_2SO_4 , zeolitas y resinas ácidas, y su estabilidad a altas temperaturas, los hacen materiales versátiles que pueden ser utilizados en diferentes transformaciones orgánicas catalizadas por ácidos como las esterificaciones [7].

Las reacciones de esterificación atraen interés con miras al desarrollo de nuevas rutas de síntesis de biocombustibles [8,9] y en diferentes procesos de valorización de biomasa, como la transformación de biomasa lignocelulósica mediante hidrólisis en glucosa, fructosa y xilosa, y posterior deshidratación de estos monosacáridos generando 5-hidroximetilfurfural y 2-furfural, que luego de ser oxidados pueden ser esterificados con alcoholes y convertirse en productos de alto valor agregado que suelen emplearse como intermediarios en la preparación de medicamentos y fragancias, agentes de recubrimiento, biocombustibles y productos químicos puros [10].

En este contexto, se escogió como reacción modelo la esterificación de ácido 2-furoico con 2-fenoxietanol para obtener 2-furoato de 2-fenoxietilo (Fig.1), producto de valor industrial. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar un catalizador basado en ácido tungstofosfórico (TPA) soportado sobre óxido de titanio y evaluar su actividad catalítica en dicha síntesis bajo diferentes condiciones de reacción, que permitan conocer el comportamiento de este material.

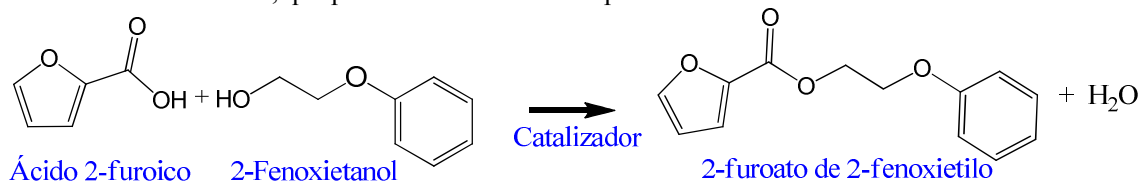


Figura 1. Reacción de esterificación de ácido 2-furoico con 2-fenoxietanol.

Experimental

Síntesis de materiales TPA- TiO_2

26,7 g de isopropóxido de titanio se mezclaron con 186,6 g de metanol absoluto, se agitó durante 10 min bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente (t.a.) para obtener una solución homogénea, luego se agregó 0,33 cm^3 de HCl 0,28 M gota a gota para catalizar la reacción sol-gel y se dejó durante 3 h. Cumplido el tiempo, se agregó 120 g de una solución de urea-alcohol-agua (1:5:1 en peso) con agitación vigorosa para actuar como plantilla, junto con una solución de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ en etanol con concentración fijada para obtener concentración final de 30% TPA (p/p) en el sólido. El gel se secó a t.a. y luego se lavó con agua destilada por 3 periodos de 24 h con agitación continua para remover la urea. Finalmente, se trató térmicamente a 500°C durante 2h (muestra TPA- TiO_2).

Caracterización del catalizador

Los espectros de reflectancia difusa UV-Visible (DRS) se registraron usando un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 35, al que se adosa una cámara de reflectancia difusa Labsphere RSA-PE-20, en el rango de longitud de onda 250-600 nm.

Los espectros FT-Raman se tomaron usando un equipo Raman Horiba Jobin-Yvon T 64000 con una fuente laser de Ar⁺ a 488 nm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear para el ³¹P (³¹P MAS-NMR) se adquirieron en un equipo Bruker Avance II, usando la técnica CP/MAS ¹H-³¹P, empleando un portamuestra de 4 mm de diámetro y 10 mm de altura, usando pulsos de 5 ms cada 4 segundos y trabajando a una frecuencia de 121,496 MHz a temperatura ambiente. Se utilizó ácido fosfórico al 85% como referencia externa.

La acidez de los sólidos se estimó por titulación potenciométrica con n-butilamina en acetonitrilo usando un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble unión.

Los espectros DRIFT-FT-IR se tomaron en un equipo FT-IR Perkin-Elmer con un aditamento DRIFT y utilizando KBr.

Test catalítico

En un tubo de reacción (10 mL de capacidad) se pesaron cantidades predeterminadas de los reactivos y el catalizador y se dejó en baño de aceite a la temperatura de análisis. Una vez que se alcanzó la temperatura, se tomó una muestra a tiempo cero y se realizó muestreo a determinados intervalos. El experimento en base fue: 1 mmol de ácido 2-furoico, 10 mmoles de 2-fenoxietanol, 50 mg de catalizador, a 125 °C, por 24 h. La mezcla se agitó a 700 rpm. Las muestras fueron tomadas a intervalos de tiempo: 1, 3, 5, 7, y 24 h respectivamente. Cada volumen de muestra fue de 10 µL y se diluyó en 100 µL de etanol, el seguimiento de las conversiones se hizo por CG (Shimadzu, modelo 2010) con detector FID y una columna capilar SPB-1, largo 30 m, I.D. 32 µm, tamaño de poro 1.00 µm y cuantificación por el método de curva de calibración. El producto se confirmó por análisis de CG-MS en un equipo Perkin Elmer Auto System/Q-Mass 910.

Las pruebas de estabilidad de los catalizadores se llevaron a cabo realizando cuatro experimentos consecutivos, en las mismas condiciones de reacción. Después de cada prueba, el catalizador se separó de la mezcla de reacción por filtración, se lavó con tolueno (2 x 2 mL), se secó bajo vacío, y se volvió a utilizar adaptando las cantidades a la cantidad de catalizador recuperado.

Se pesaron 50 mg de catalizador, se adicionaron 2 mmol de 2-fenoxietanol (250 µL) y se calentó en baño de aceite a 125 °C durante 24 h. Cumplido este tiempo, se retiró el catalizador, se agregó 1 mmol de ácido 2-furoico y se dejó nuevamente durante 24 h bajo las mismas condiciones de reacción. Al final se determinó la conversión de la reacción, la cual correspondería al éster formado por catálisis homogénea de la fase activa que se hubiese lavado en el alcohol.

Resultados y discusión

Caracterización de los materiales

En trabajos anteriores se determinó que la calcinación a 500 °C origina principalmente anatasa como estructura cristalina en materiales de TiO₂ conteniendo TPA [11]. Se evidenció a través de ³¹P MAS-NMR (Fig. 2a) que el anión Keggin del TPA es la principal especie encontrada en el sólido. Sin embargo, se encontró también la presencia de especies lacunares y diméricas provenientes de una parcial descomposición del anión Keggin (Figura 2a).

La acidez superficial es una característica importante en un catalizador ácido sólido; para determinarla se usó la titulación potenciométrica con n-butilamina. El potencial inicial del electrodo (E_i) indica la fuerza de máxima acidez de los sitios y el valor de meq de amina/g de sólido donde se alcanza la meseta indica el número total de sitios ácidos. En la Figura 2b se observa que la fuerza ácida máxima del soporte TiO₂ es alta, con E_i = 160 mV, y aumenta significativamente al soportar el TPA, con E_i = 380 mV, calificándolos como muy fuertes según la clasificación dada por Cid y Pechi [12]. Aún así, la acidez del catalizador es menor a la del TPA másico, con E_i = 620 mV (no incluido en el gráfico), que podría ser asignado al hecho de que los protones en el H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O están presentes como H⁺(H₂O)₂, mientras que en las muestras de TPA soportado están interactuando formando un posible enlace covalente {=Ti—O—O₃₉W₁₂P}, inmovilizando algunos H⁺.

Por otro lado, la caracterización a través de DRS y de FT-Raman dio evidencia acerca de una importante interacción entre el anión Keggin y la superficie del TiO₂. El espectro DRS (Figura 3a) reveló que el material TPA-TiO₂ presenta una importante absorción en la región azul del espectro (400-500 nm). Normalmente la anatasa TiO₂ y el TPA no absorben luz en esa zona.

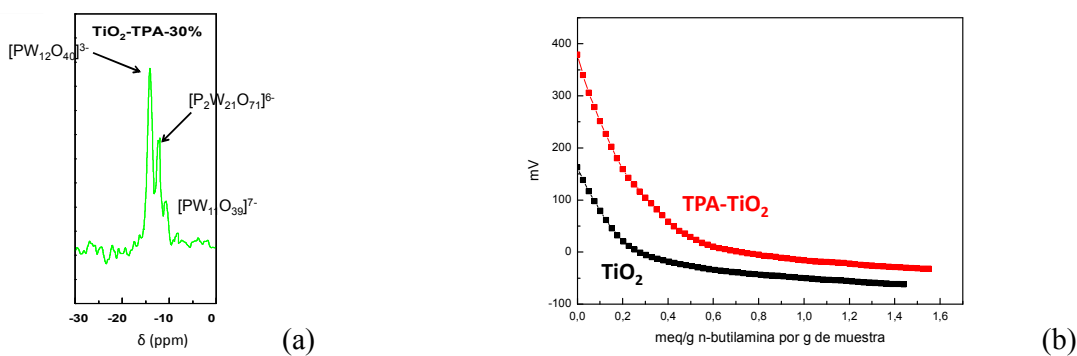


Figura 2. (a) Espectro de ^{31}P MAS-NMR y (b) Titulación potenciométrica del material TPA- TiO_2 .

La caracterización por FT-Raman (Figura 3b) mostró dos aspectos importantes. Primero, la banda principal Raman de anatasa TiO_2 , ubicada normalmente a 141 cm^{-1} , sufrió un fuerte desplazamiento (aproximadamente 10 cm^{-1}) en el material TPA- TiO_2 ; además, puede observarse un ensanchamiento de la misma. Segundo, las dos bandas más intensas del TPA ubicadas a 970 y 1020 cm^{-1} sufren una fuerte distorsión cuando el heteropoliácido se encuentra soportado sobre la superficie del TiO_2 . Algunos trabajos en la literatura han encontrado resultados similares [13,14].

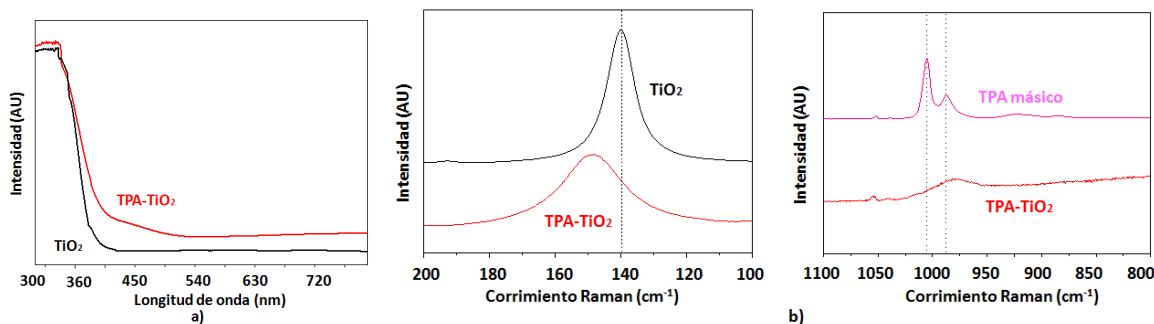
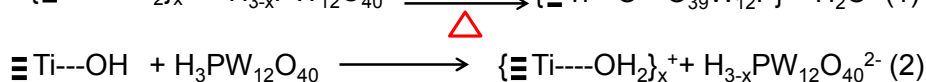
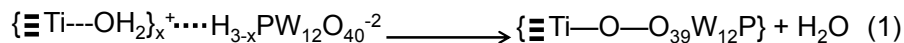


Figura 3. a) Espectros DRS y b) Espectros FT-Raman de TiO_2 y del material TPA- TiO_2 .

Según las caracterizaciones se puede concluir que el TPA se encontraría en la superficie del TiO_2 especialmente como anión Keggin. Esa presencia puede deberse a dos tipos de interacción entre el TPA y la superficie del óxido: 1-la formación de un complejo superficial entre el anión Keggin y el TiO_2 , la cual sería responsable de la absorción de luz visible y las distorsiones en las señales Raman y ocurre sólo cuando el material es calcinado a altas temperaturas (Reacción 1); este hecho fue informado por Legagneux y col. [15] en la inmovilización de TPA sobre sílice. 2-A través de interacciones electrostáticas, donde el TPA puede protonar uno o más grupos Ti-OH de la superficie, formando especies Ti-OH_2^+ , las cuales podrían interaccionar con el anión del TPA. Esto último puede explicar la importante acidez observada en estos materiales (Reacción 2).



Test catalítico

El material sólido preparado se evaluó catalíticamente tomando como reacción modelo la esterificación del ácido 2-furoico con 2-fenoxietanol. Inicialmente, se llevó a cabo la reacción en ausencia de catalizador empleando 1 mmol de ácido 2-furoico, 10 mmol de 2-fenoxietanol y temperatura de $125\text{ }^\circ\text{C}$, y luego de 7 horas de reacción se obtuvo sólo 11% de 2-furoato de 2-fenoxietilo. Por otro lado, al agregar 50 mg de catalizador TPA- TiO_2 , bajo las mismas condiciones de reacción, se alcanzó 88% del producto en el mismo tiempo.

Debido a que la reacción mejoró ostensiblemente su rendimiento en presencia del catalizador TPA-TiO₂, se procedió a estudiar diferentes condiciones de reacción como temperatura, cantidad de catalizador y relación molar de reactivos, para encontrar las condiciones óptimas. En la Figura 4a se muestran los resultados obtenidos al variar la relación de reactivos. Se observó que la reacción se ve favorecida al disminuir la relación molar entre el ácido y el alcohol, siendo la relación molar 1:2 la que condujo a mejor conversión, además de mayor velocidad de reacción en comparación a las obtenidas cuando se usó relaciones de 1:5 y 1:10. Se propone que esto se debe a que una mayor cantidad de alcohol actúa como solvente, provocando un menor contacto entre el ácido y el catalizador; en cambio, una relación molar de 1:2 favorece la velocidad de reacción, y permite que se realice en condiciones libre de solvente, con la ventaja adicional de mejorar la ecocompatibilidad del proceso.

Posteriormente y fijando la relación molar de reactivos en 1:2, se varió la temperatura entre 95 y 140 °C (Figura 4b), observándose que la reacción a 95 °C alcanza sólo 56% en 24 h. Además, no se encontró diferencia significativa entre 125 y 140 °C, alcanzándose conversión de 98% en ambos casos para el mismo tiempo de reacción (24 h), razón por la cual se fijó 125 °C como la temperatura óptima.

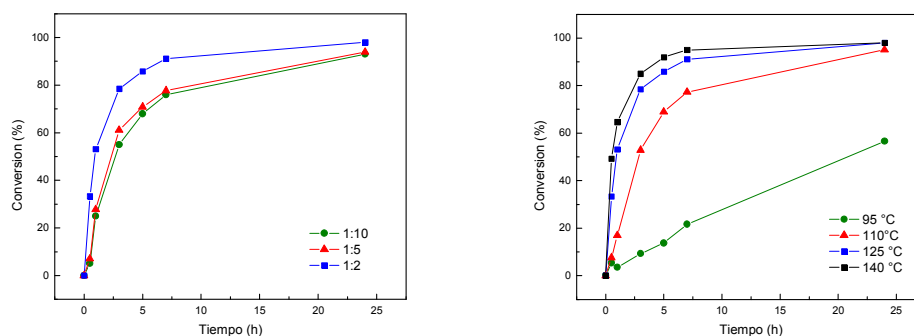


Figura 4. Conversión de ácido 2-furoico en función del tiempo. a) Variación de la relación molar. b) Variación de la temperatura.

Por último, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador sobre la reacción, fijando la relación molar de reactivos en 1:2 y la temperatura en 125 °C. Se emplearon cantidades de catalizador de 25, 50 y 100 mg, alcanzando conversión de 80, 88 y 90% en 7 horas, respectivamente. Dado que no se observó gran diferencia en los valores alcanzados utilizando 50 y 100 mg, se escogió 50 mg como la cantidad de catalizador para el resto de los ensayos.

Para la prueba de reuso del catalizador (Tabla 1) se observó que en el primer reuso hay una disminución en la conversión de la reacción desde 98 a 92%, debido a dos posibles causas, la pérdida de la actividad catalítica por envenenamiento de los sitios activos del catalizador durante la reacción y la pérdida de TPA por lavado. Esta segunda es la causa más probable dado que, en la prueba de lavado, luego de retirar el catalizador y continuar con la reacción de esterificación, la conversión fue un poco superior a la del blanco de reacción, es decir de 11% para el blanco y 19% para la prueba de lavado luego de 7 h de reacción. Luego la pérdida de TPA no se produce en los dos últimos reusos que se hicieron (reusos 3 y 4, Tabla 1), es decir que el TPA que no estaba fuertemente unido al material se lava al comienzo, de modo que luego se mantiene constante la conversión al éster.

La interacción entre los reactivos y la superficie del catalizador es muy importante para tener indicios acerca del mecanismo de la reacción. Para esto se estudió a través de DRIFT-FT-IR la adsorción del ácido 2-furoico sobre la superficie del material TPA-TiO₂. Se dejó bajo agitación durante 24h 50 mg de catalizador TPA-TiO₂ junto con 1 mmol del ácido y 250 µL de n-butanol para dispersar el sólido. Posteriormente se extrajo el sólido y se secó al vacío a temperatura ambiente, el sólido seco fue medido en el equipo.

Tabla 1. Reusos del catalizador

Uso	Conversión %
1	98
2	92
3	85
4	84

En la Figura 5, línea a, se observa el espectro DRIFT-FT-IR obtenido del ácido 2-furoico. Este presenta, además de otras señales, una señal típica del grupo C=O a 1700 cm^{-1} . En la Figura 5, línea b, se muestra el espectro del sólido en presencia del ácido adsorbido, observándose la señal correspondiente a dicho grupo, aunque desplazada a 1650 cm^{-1} . Este hecho puede deberse a una interacción entre el ácido y un sitio ácido Brønsted del TPA en la superficie. Se sugiere que el mecanismo de la reacción podría ser a través de la adsorción de ácido 2-furoico sobre sitios Brønsted de la superficie, formando un intermediario protonado del ácido. El alcohol reaccionaría con esta especie protonada para formar el éster correspondiente y agua.

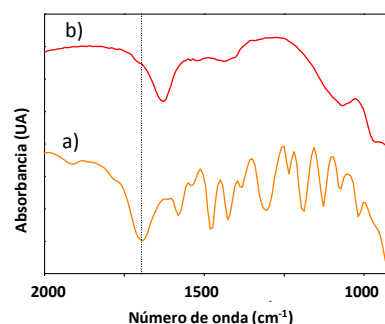


Figura 5. Espectro DRIFT-FT-IR del ácido 2-furoico (a) y del ácido 2-furoico adsorbido sobre la superficie del TPA-TiO₂ (b).

Conclusiones

Se inmovilizó ácido tungstofosfórico sobre dióxido de titanio mediante el método sol-gel. La caracterización permitió determinar que gran parte del TPA soportado mantiene su estructura tipo Keggin y una muy importante acidez; además se obtuvo evidencia acerca de dos posibles maneras de interacción entre el TPA y el TiO₂, una involucraría la posible formación de un complejo superficial entre el heteropoliácido y el óxido metálico que explicaría su absorción de luz visible y la fuerte distorsión observada en los espectros Raman y la otra una interacción electrostática entre el TPA y los grupos titanol de la superficie, generando sitios ácidos de Brønsted, explicando la fuerte acidez observada. Este catalizador demostró una importante actividad catalítica en la síntesis de 2-furoato de 2-fenoxietilo, producto de interés en la valorización de biomasa.

Referencias

- [1] I.V. Kozhevnikov; Chem. Rev. 98 (1998) 171-198.
- [2] A. Micek-Ilnicka, E. Bielanska, L. Litynska-Dobrzynskab, A. Bielanski; Appl. Catal. A: General 421–422 (2012) 91–98.
- [3] F. Changgen, X. Gang, L. Xia; J. Rare Earths 31 (2013) 44-48.
- [4] X.T. Gao, I.E. Wachs; Catal. Today 51 (1999) 233-254.
- [5] K. Kim, S. Lee; J. Phys. Chem. 105 (2001) 2539-2545.
- [6] B. Bai, J. Zhao, X. Feng; Mater. Lett. 57 (2003) 3914-3918.
- [7] A. Alsalmé, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov; Appl. Catal. A: General 349 (2008) 170-176.
- [8] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski; Science 311 (2006) 484-489.
- [9] A. Srivastava, R. Prasad; Renew. Sust. Energy Rev. 4 (2000) 111-133.
- [10] A. Corma, S. Iborra, A. Velty; Chem. Rev. 107 (2007) 2411-2502.
- [11] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, J. Colloid Interface Sci. 327 (2008) 403-411.
- [12] R.P. Cid, G. Pecchi; J. Appl. Catal. 14 (1985) 15-21.
- [13] J.A. Rengifo-Herrera, M.N. Blanco, L.R. Pizzio; Mater. Res. Bull. 49 (2014) 618-624.
- [14] L. Li, Q.-Y. Wu, Y.-H. Guo, C.-W. Hu; Mater. Res. Soc. 87 (2005) 1-9.
- [15] N. Legagneux, J.M. Basset, A. Thomas, F. Lefebvre, A. Goguet, J. Sá, C. Hardacre; Dalton Trans. 12 (2009) 2235-2240.