

# idetec)

Libro de Actas

## Estudiantes de Grado y Posgrado



Secretaría de Ciencia,  
Tecnología y Posgrado



**UTN VILLA MARIA**

Compilación:

**Ing. Marcelo Cejas, Ing. Javier Gonella, Ing. Fabián Sensini**





**Congreso de Investigaciones y Desarrollos  
en Tecnología y Ciencia**

**IDETEC 2020**

**Libro de Actas de  
Estudiantes de Grado y Posgrado**

Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, IDETEC 2020 : Libro de Actas - Estudiantes de Grado y Posgrado / Micaela Mariel Achetoni ... [et al.] ; compilado por Marcelo Oscar Cejas ; Javier Nicolás Gonella ; Fabián Marcelo Sensini. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : edUTecNe, 2021.

268 p. ; 240 x 150 cm.

ISBN 978-987-4998-69-9

1. Ingeniería. 2. Tecnologías. 3. Medio Ambiente. I. Achetoni, Micaela Mariel. II. Cejas, Marcelo Oscar, comp. III. Gonella, Javier Nicolás, comp. IV. Sensini, Fabián Marcelo, comp.

CDD 607.3

Edición y Diseño:



**Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina**

**Rector:** Ing. Héctor Eduardo Aiassa

**Vicerrector:** Ing. Haroldo Avetta

**Secretaria Académica:** Ing. Liliana Raquel Cuenca Pletsch

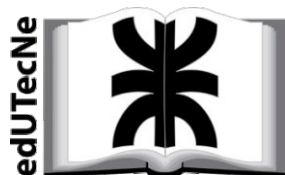


Facultad Regional  
**UTN VILLA MARÍA**

**Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Villa María**

**Decano:** Ing. Pablo Andrés Rosso

**Vicedecano:** Ing. Franco Salvático



**edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional**

**Coordinador General a cargo:** Fernando H. Cejas

**Director Colección Energías Renovables, Uso Racional de Energía, Ambiente:** Dr. Jaime Moragues.

Queda hecho el depósito que marca la Ley N° 11.723

© edUTecNe, 2021

Sarmiento 440, Piso 6 (C1041AAJ)

Buenos Aires, República Argentina

Publicado Argentina – Published in Argentina



ISBN 978-987-4998-69-9



Reservados todos los derechos. No se permite la reproducción total o parcial de esta obra, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio (electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros) sin autorización previa y por escrito de los titulares del copyright. La infracción de dichos derechos puede constituir un delito contra la propiedad intelectual.



# **Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia**

## **IDETEC 2020**

**Libro de Actas de  
Estudiantes de Grado y Posgrado**

edUTecNe  
Villa María, Córdoba, 2021

# OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ESTIRENO MEDIANTE EL EMPLEO DE ÓXIDOS MIXTOS ALCALINOS

Georgina P. Ortenzi, Liliana B. Pierella y Candelaria Leal Marchena

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET – UTN-FRC. Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro Marcelo López, Ciudad Universitaria (5000), Córdoba, Argentina.

## Resumen

La creciente demanda de procesos químicos conscientes del ambiente ha impulsado a muchos investigadores a desarrollar tecnologías verdaderamente "verdes". En este contexto, y debido a la facilidad de separación, recuperación y reutilización, la oxidación catalítica heterogénea es una vía más aceptable en comparación con sus homólogos homogéneos. De la amplia gama existente de catalizadores utilizados se prepararon mediante el método de citrato una serie de tantalatos alcalinos ( $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ). Los materiales se caracterizaron por diferentes técnicas: difracción de rayos X, área superficial, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, entre otras y se evaluaron como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de estireno para la obtención de intermediarios de interés de la industria química. De los resultados obtenidos se observó un aumento de la actividad catalítica en relación con los radios atómicos del catión alcalino, atribuido a la estructura perovskita detectada y la ligera pérdida de cristalinidad que permite mayor movilidad de oxígeno. La mayor conversión de estireno (58,4%) se obtuvo para  $\text{KTaO}_3$  utilizándose en al menos seis ciclos de reuso sin pérdida de la actividad catalítica final.

## Introducción

La creciente demanda de procesos químicos conscientes del ambiente ha impulsado a muchos investigadores a desarrollar tecnologías verdaderamente "verdes". En este contexto, y debido a la facilidad de separación, recuperación y reutilización, la oxidación catalítica heterogénea es una vía más aceptable en comparación con sus homólogos homogéneos.

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) son ampliamente aplicados como materiales electrónicos y magnéticos [1]. Actualmente se ha reportado la generación de hidrógeno por reacciones de desdoblamiento del agua y fotodegradación de compuestos orgánicos empleando perovskitas con resultados prometedores [2, 3]. Estas numerosas aplicaciones en reacciones de oxidación se atribuyen a la movilidad del oxígeno y estabilización de metales de transición en estados de oxidación no habituales dentro su estructura [4]. El mecanismo de actividad de los óxidos mixtos con estructuras tipo perovskita está relacionado con su red de octaedro  $\text{BO}_6$  compartido que facilita transferencia de electrones y movilidad de oxígeno de red. La sustitución del sitio A por diferentes cationes proporciona propiedades redox, propiedades estructurales, texturales y catalíticas que pueden adaptarse para reacciones de oxidación [5].

La oxidación catalítica de olefinas es un área de creciente interés en la producción de intermediarios de síntesis con aplicación en química fina. El benzaldehído es una molécula empleada para la producción de perfumes, productos farmacéuticos, colorantes, agroquímicos, entre otros [6]. Este puede obtenerse a partir de la oxidación catalítica selectiva de estireno [7].

Dentro de la amplia variedad de materiales catalíticos reportados para la oxidación de estireno [8, 9], se plantea el empleo de óxidos mixtos alcalinos con estructura perovskita,  $\text{ATaO}_3$  (A= Li, Na, K), seleccionados debido a sus resultados alentadores en oxidaciones de otro tipo de moléculas orgánicas [10].

## Materiales y métodos

Los óxidos mixtos alcalinos,  $ATaO_3$  ( $A = Li, Na, K$ ) se prepararon por el método de citrato empleando los correspondientes acetatos alcalinos, peróxido de hidrógeno y ácido cítrico. Una disolución acuosa del acetato alcalino se mezcló a temperatura ambiente con una cantidad de  $TaCl_5$  disuelto previamente en  $H_2O_2$ . Se añadió ácido cítrico con agitación constante y la disolución se calentó hasta la formación del gel. Luego se secó a  $80^\circ C$  durante 12 h y se calcinó a  $700^\circ C$  durante 10 h.

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro Rigaku con radiación  $CuK_\alpha$  filtrada con Ni ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Las fases se identificaron comparando los patrones con los archivos de referencia en el software EVA. Espectroscopia UV-Visible reflectancia difusa (DRS), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis JASCO V650 con esfera integradora y revestimiento interno Spectralon; y área superficial (BET), mediante un equipo TriStar II 3020.

La evaluación catalítica se llevó a cabo en la oxidación de estireno (99,5%, Fluka) con  $H_2O_2$  (30%, Cicarelli) como agente oxidante y acetonitrilo como solvente en un reactor de vidrio. El catalizador se mantuvo en suspensión mediante agitación magnética sumergido en un baño termostatzado equipado con un condensador de reflujo. La temperatura de reacción fue de  $60^\circ C$  y la relación molar estireno/ $H_2O_2$  se seleccionó a los fines de tener un exceso de agente oxidante favoreciendo la oxidación del estireno. Las muestras se filtraron, analizaron y cuantificaron empleando cromatografía gaseosa mediante un Perkin Elmer GC Clarus 500. En la Figura 1 se presentan fotografías de los equipos utilizados.

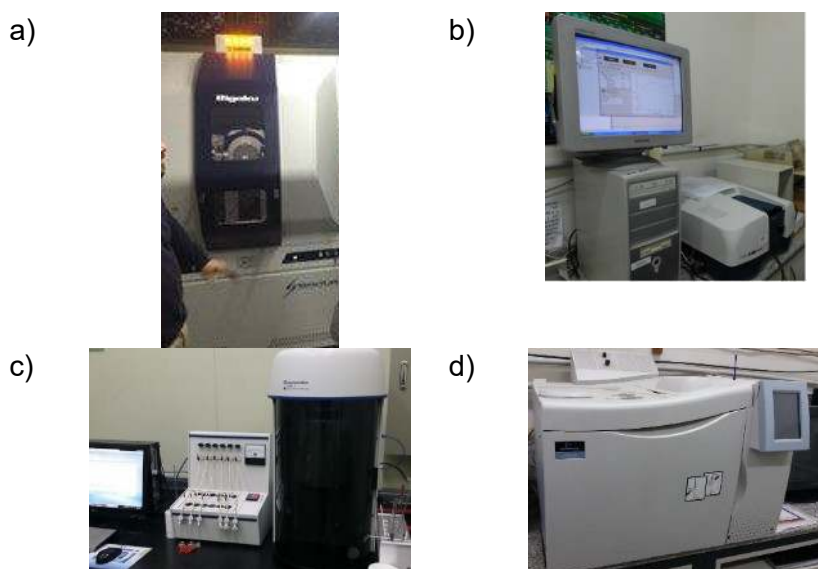


Figura 1. Equipos empleados: a) difractómetro Rigaku, b) espectrofotómetro UV-Vis JASCO V650, c) TriStar II 3020, d) Perkin Elmer GC Clarus 500.

## Resultados y discusión

A partir de los patrones de XRD (Figura 2), puede observarse la estructura romboédrica altamente cristalina del  $LiTaO_3$  sin fases segregadas; el patrón de XRD del  $NaTaO_3$  presenta las líneas características atribuidas a la estructura ortorrómbica, y los picos más pequeños en  $2\theta = 29.7^\circ$ ,  $36.48^\circ$ ,  $38.68^\circ$  y  $50.98^\circ$  están asociados a  $NaTa_3O_8$  presente como fase segregada [11]. Con respecto al  $KTaO_3$  los resultados indican una estructura cúbica con presencia de  $K_2Ta_2O_6$  como fase segregada. Los picos a  $2\theta = 28^\circ$ ,  $32^\circ$  y  $37.5^\circ$  se atribuyen a la presencia de  $K_2CO_3$  en menor proporción [12]. De los resultados podemos observar una relación entre el aumento en las fases segregadas, la disminución en la cristalinidad, y el aumento del radio atómico del catión alcalino.

Empleando la ecuación de Scherer se estimó el tamaño del cristal ( $D_c$ ) para las estructuras y los resultados se enumeran en la Tabla 1. Se observa un aumento en el tamaño del cristal en relación al aumento de los radios de los cationes alcalinos, atribuido al cambio en la estructura cristalina de romboédrica a cúbica [13]. El tamaño del cristal y la estructura de las perovskitas son de gran importancia debido a la relación que existe entre el tipo de estructura y las propiedades físicoquímicas [14].

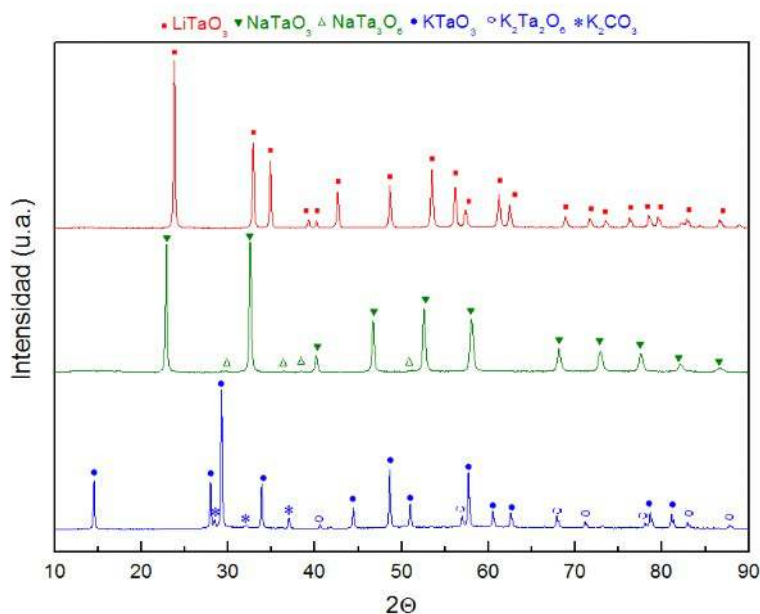


Figura 2. Patrones XRD de  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{KTaO}_3$ .

En la Figura 3 se presentan los espectros de DRS y se observan resultados similares para los tantalatos alcalinos con algunas diferencias en el máximo de las bandas de absorción. Las bandas a 240 nm ( $\text{LiTaO}_3$ ), 249 nm ( $\text{NaTaO}_3$ ) y 280 nm ( $\text{KTaO}_3$ ) son atribuidas al enlace Ta-O-Ta. Los corrimientos hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el radio del catión A pueden relacionarse con los ángulos del enlace Ta-O-Ta asociado a las diferentes estructuras cristalinas. En la estructura romboédrica del  $\text{LiTaO}_3$ , el enlace Ta-O-Ta forma ángulos de  $143^\circ$ , de  $163^\circ$  en la estructura ortorrómbica del  $\text{NaTaO}_3$  [3] y, de  $180^\circ$  en la estructura cúbica simétrica del  $\text{KTaO}_3$  [15]. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos mediante XRD.

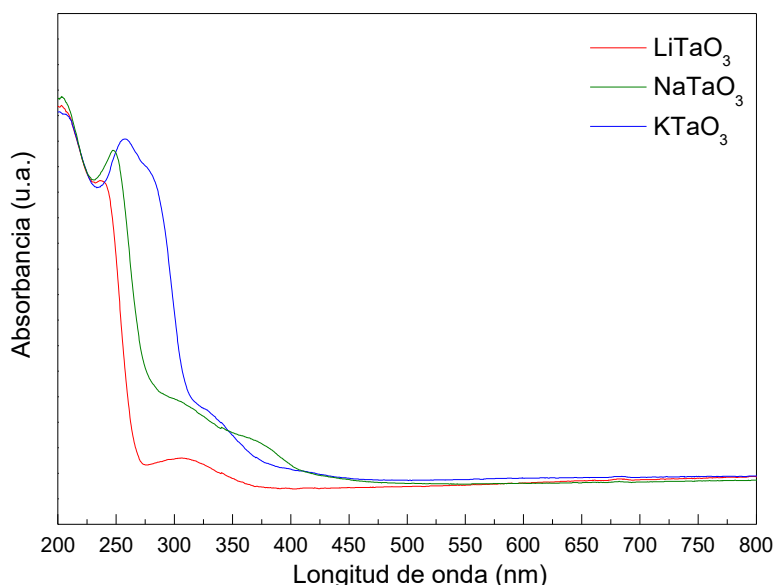


Figura 3. Espectros de DRS UV-Vis de las perovskitas.



Los valores obtenidos de área superficial de los materiales, listados en la Tabla 1 resultaron similares a los reportados en bibliografía para este tipo de estructuras [5]. El área superficial más baja del  $\text{LiTaO}_3$  puede correlacionarse con la mayor cristalinidad de la estructura.

Tabla 1. Tamaño de cristal y área superficial de los tantalatos alcalinos.

Catalizador	$D_c$ (nm)	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\text{LiTaO}_3$	7.8	4
$\text{NaTaO}_3$	8.0	7
$\text{KTaO}_3$	8.9	8

En relación a la actividad de los materiales, la conversión final de estireno luego de 5h de reacción mostró una correlación de la actividad catalítica con el radio atómico del catión alcalino:  $\text{LiTaO}_3$  (18.7%),  $\text{NaTaO}_3$  (41.6%) y  $\text{KTaO}_3$  (58.4%); con una selectividad hacia benzaldehído > 73% en todos los casos. Para la reacción no catalítica la conversión final fue de sólo 1.4%. Este comportamiento Yang y col. [16] lo atribuyen principalmente al aumento de la densidad de electrones de superficie de los sitios activos que promueven la transferencia de electrones desde el soporte, aumentando la disponibilidad del oxígeno de la red y, por lo tanto aumentando la conversión final obtenida.

Se ha reportado que a mayor cristalinidad de la estructura perovskita, la movilidad del oxígeno disminuye [17]; para reacciones de oxidación es deseable una unión débil del oxígeno con la superficie. Para el caso de  $\text{NaTaO}_3$  y  $\text{KTaO}_3$ , cuyas áreas superficiales y tamaños de cristales resultaron similares, la diferencia de actividad podría atribuirse a sus diferencias estructurales. Marchelek y col. [15] informaron menor rendimiento catalítico para el  $\text{KTaO}_3$  octaédrico en comparación con la estructura cúbica del mismo. Adicionalmente, el menor grado de cristalinidad del  $\text{KTaO}_3$  permite mayor movilidad de oxígeno, esencial para las reacciones de oxidación.

La posibilidad de reutilizar un catalizador es un beneficio atractivo de la catálisis heterogénea. El catalizador con mejores resultados en actividad catalítica ( $\text{KTaO}_3$ ) se empleó para evaluar los ciclos de reúsos. Luego de cada reacción el catalizador se separó completamente, se lavó empleando acetonitrilo sucesivas veces y se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 24h. La evaluación catalítica se realizó tal como se describe en la sección *Materiales y Métodos*. Luego de seis ciclos de reutilización, la disminución de la actividad catalítica final fue menor a un 5% asignado a la inevitable pérdida de catalizador durante la filtración y/o la lixiviación de algunas fases segregadas no incrustadas en la estructura cristalina. A pesar de esta ligera disminución, los resultados nos permiten confirmar la estabilidad y posibilidad de reutilización del catalizador.

## Conclusiones

Se prepararon, caracterizaron y utilizaron óxidos mixtos con estructura perovskita (tantalatos alcalinos) como catalizadores heterogéneos en la oxidación de estireno. Se encontró un aumento en la conversión final de estireno en relación con el aumento de los radios del catión A casi sin diferencias en la selectividad hacia benzaldehído como producto secundario. La mayor actividad catalítica de  $\text{KTaO}_3$  se puede atribuir a la menor cristalinidad asociada a mayor movilidad de oxígeno esencial para las reacciones de oxidación, mayor área superficial y la estructura perovskita cúbica.  $\text{KTaO}_3$  fue utilizado con éxito como catalizador heterogéneo y reutilizable durante al menos seis ciclos consecutivos de reuso. Este resultado indica el uso potencial de tantalatos alcalinos como catalizadores para oxidaciones en condiciones de reacción suaves.

## Referencias

- [1] A. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Materials Research Innovations* 4 (2000) 3–26.
- [2] C.C. Hu, H. Teng, *Applied Catalysis A: General* 331 (2007) 44–50.
- [3] M. Yeh, C. Lin, C. Vu, K. Hsu, S. Lee, W. Li, C. Yen, *Materials Research Bulletin* 90 (2017) 182–187.

- [4] O. Taran, A. Ayusheev, O. Ogorodnikova, I. Prosvirin, L. Isupova, V. Parmon, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 86–93.
- [5] M. Peña, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews* 101 (2001) 1981–2017.
- [6] A. Patel, S. Pathan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 732–740.
- [7] M. Nemanashi, R. Meijboom, *Catalysis Letters* 143 (2013) 324–332.
- [8] J. Liu, Z. Wang, P. Jian, R. Jian, *Journal of Colloid and Interface Science* 517 (2018) 144–154.
- [9] V. Chaudhary, Sweta, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26 (2018) 1300–1306.
- [10] C. Leal Marchena, G. Pecchi, L. Pierella, *Molecular Catalysis* 482 (2020) 110685.
- [11] L. Huang, Q. Chan, B. Zhang, X. Wu, P. Gao, Z. Jiao, Y. Liu, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 1822–1830.
- [12] J. Iranmanhboob, D. Hill, H. Toghiani, *Applied Surface Science* 185 (2001) 72–78.
- [13] N. Escalona, S. Fuentealba, G. Pecchi, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 253–260.
- [14] Z. Lu, Y. Tang, L. Chang, Y. Li, *Journal of Crystal Growth* 266 (2004) 539–544.
- [15] M. Marchelek, B. Bajorowicz, P. Mazierski, A. Cybula, T. Klimczuk, M. Winiarski, N. Fijałkowska, A. Zaleska, *Catalysis Today* 252 (2014) 47–53.
- [16] K. Yang, Y. Zhang, Y. Li, P. Huang, X. Chen, W. Dai, X. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (2016) 206–215.
- [17] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 231–244.